

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-162737
(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl. B32B 27/32
B65D 65/40
C08K 5/00
C08L 23/06
C08L 23/08
C08L 23/12
C08L 23/14

(21)Application number : 11-347342 (71)Applicant : UBE IND LTD
(22)Date of filing : 07.12.1999 (72)Inventor : KOIZUKA AKIHISA
URAWA SHOTARO
MATSUSHITA MASAAKI

(54) MULTI-LAYER FILM FOR PACKAGING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layer film for packaging which is excellent in low temperature shrinkability, high in transparency and glossiness, good in tear strength, high in low temperature seal strength, and excellent in heat resistance, free from melt-down when heated by a microwave oven etc., and suitable for folding type pillow packaging.

SOLUTION: A film 1.5% or below in haze, at least 130% in gloss, at least 25% in heat shrinkage ratio at 100° C in longitudinal and cross directions, and at least 100 g/15 cm in peeling resistance in specified heat seal conditions which comprises at least five layers in which, between both surface layers of a specified ethylene resin and an intermediate layer of crystalline polypropylene or a polypropylene resin containing a resin composition comprising an amorphous polyolefin of specified composition and crystalline polypropylene as main components, at least one adhesive layer comprising a specified ethylene resin different from both surface layers exists is employed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Both the surface layers which a consistency becomes from the ethylene system resin (A) with which a melt index uses the straight chain-like low density polyethylene for 0.5-20g / 10 minutes (a1) as a principal component by 0.880 - 0.910 g/cm3, A propylene-alpha olefin random copolymer (b1), Or the content of a propylene component and/or a butene-1 component contains 20 - 100 % of the weight, and crystalline polypropylene for 50% of the weight or more of amorphous polyolefine 80 to 0% of the weight. Among the interlayers who consist of a polypropylene regin (B) used as a principal component, the becoming resin constituent (b2) It is the biaxial oriented film which consists of at least five layers in which at least one layer of glue lines which a consistency becomes from the ethylene system resin (C) with which a melt index uses the straight chain-like low density polyethylene for 0.1-10g / 10 minutes (c1) as a principal component by 0.910 - 0.945 g/cm3 exists. The Hayes value of this film is 1.5% or less, and a gross value is 130% or more. Both the rates of a heat shrink of the lengthwise direction in the temperature of 100 degrees C and a longitudinal direction are 25% or more. Both the tearing strength of a lengthwise direction and a longitudinal direction is 2 or more kg/cm. The multilayer film for a package whose exfoliation resistance forces are 100g / 15mm or more when a film with a width of face of 15mm which heat seals surface layers the seal pressure of 1kg/cm2 in G, seal temperature [of 90 degrees C], and seal time amount 1 second, and is obtained is exfoliated in the direction of 180 degrees in a part for speed-of-testing/of 100mm.

[Claim 2] The ethylene system resin of both surface layers (A) by the consistency 0.880 - 0.910 g/cm3 the consistency per straight chain-like low-density-polyethylene (a1) 100 weight section for 20g / [a melt index 0.5 -] 10 minutes of 0.870-0.905g/cm 3, 10 10g / [a melt index 0.1 -] minutes And the base resin (A1) 100 weight section which makes a subject said straight chain-like low density polyethylene (a1) which comes to contain the low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer (a2) 20 of 80 degrees C or less of BIKATTO softening temperatures - 50 weight sections is received. An antifogger 0.3 - 5 weight sections, and an antioxidant 0.01 - the 0.5 weight sections are made to contain. An interlayer's polypropylene regin (B) A propylene-alpha olefin random copolymer (b1), Or the content of a propylene component and/or a butene-1 component contains 20 - 100 % of the weight, and crystalline polypropylene for 50% of the weight or more of amorphous polyolefine 80 to 0% of the weight. Said low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer (a2) 5 - 40 weight sections, and an antifogger 0.3 - 5 weight sections are made to contain to the becoming resin constituent (b2) 100 weight section. and The ethylene system resin (C) of a glue line is a consistency 0.910 - 0.945 g/cm3. As opposed to the base resin (C1) 100 weight section which uses the straight chain-like low density polyethylene for 0.1-10g of melt indexes, and 10 minutes (c1) as a principal component The multilayer film for a package according to claim 1 which makes an antifogger 0.3 - 5 weight sections, and an antioxidant 0.01 - the 0.5 weight sections contain.

[Claim 3] Both the surface layers which a consistency becomes from the ethylene system resin (A) with which a melt index uses the straight chain-like low density polyethylene for 0.5-20g / 10 minutes (a1) as a principal component by 0.880 - 0.910 g/cm3, A propylene-alpha olefin random copolymer (b1), Or the content of a propylene component and/or a butene-1 component contains 20 - 100 % of the weight, and crystalline polypropylene for 50% of the weight or more of amorphous polyolefine 80 to 0% of the weight. Among the interlayers who consist of a polypropylene regin (B) used as a principal component, the becoming resin constituent (b2) After the glue line which a consistency becomes from the ethylene system resin (C) with which a melt index uses the straight chain-like low density polyethylene for 0.1-10g / 10 minutes (c1) as a principal component by 0.910 - 0.945 g/cm3 co-extrudes the layered product of at least five layers whose at least one layer exists, Quench and consider as an original fabric film, and the ratio of lengthwise direction draw magnification / longitudinal direction draw magnification increases the tubular

biaxial drawing of this original ~~PA~~ film 2 to 5 times in a lengthwise direction and a longitudinal direction continuously, respectively on the conditions 0.9-1.5, and whose drawing temperature are 100-130 degrees C. The multilayer film for a package according to claim 1 or 2 obtained by carrying out heat setting at the temperature of further 40-100 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in low-temperature shrinkage characteristics, and it is high transparency and high gloss, and tearing strength is good and is related with the multilayer film for a package which is low-temperature high seal reinforcement. The film of this invention may be used especially suitable for the application of an insertion mold pyro package.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as a raw material of an elasticity film, many elasticity vinyl chloride films containing a plasticizer have been used. However, although soft polyvinylchloride resin is excellent in transparency, low-temperature shrinkage characteristics, etc., its low-temperature resistance is bad, it generates harmful gas, such as a hydrogen chloride, at the time of the problem of a plasticizer, the toxicity by the bleed out of a monomer, or transition, and incineration, and is holding social effects, such as a problem of the acid rain by this.

[0003] As an elasticity film similar to this elasticity vinyl chloride film, there are some which make a subject ethylene, such as an ethylene-vinylacetate copolymer, low density polyethylene, and an ionomer. Although the elasticity film which makes these ethylene a subject, especially an elasticity low consistency polyethylene film are excellent in waterproofness and dampproofing, and are moderately flexible, its transparency is comparatively good and low warm heat sealing is comparatively possible, when inferior to an elasticity vinyl chloride film in respect of transparency, Hayes, a gross, etc., there is also a fault inferior to thermal resistance or nerve.

[0004] On the other hand, it excels in optical properties, such as mechanical properties, such as tensile strength, rigidity, surface hardness, and impact strength, and gloss, transparency, and since it is avirulent and no odor nature, elasticity-ization of the polypropylene resin which is excellent also in food-sanitation-hygine nature reducing the melting point, and maintaining a sufficient mechanical property and a sufficient optical property by copolymerizing a propylene and ethylene at random, I hear that it gives flexibility and it is performed. However, it is difficult to give the flexibility which matches soft polyvinylchloride resin in a polypropylene resin independent. Moreover, when heat sealing this polypropylene film, in heat sealing with an automatic packer, an automatic bag making machine, etc., strict temperature management is needed [it must be dramatically made an elevated temperature, and], since the heat-sealing proper temperature requirement is narrow.

[0005] Then, using a polypropylene film as a base material, making the one side or both sides carry out the laminating of the resin which can be heat sealed at lower temperature coating and by laminating or co-extruding, and improving low-temperature heat-sealing nature is performed. for example, as a laminated film which whose low-temperature heat-sealing nature was good, and was rich in flexibility, and was excellent in thermal resistance a propylene -- and/or -- butene-1 -- a component -- content -- 50 -- % of the weight -- more than -- amorphous -- polyolefine -- 20 - 100 -- % of the weight -- crystallinity -- polypropylene -- 80 - zero -- % of the weight -- containing -- becoming -- resin -- a constituent -- from -- becoming -- (-- A --) -- a layer -- ethylene -- a system -- resin -- from -- becoming -- (-- B --) -- a layer -- at least -- two-layer -- a laminating -- carrying out -- having -- And the laminated film (see JP,6-927,A) with which it comes to consist of at least one layer of both external layers (B) layers, As opposed to the mixture 100 weight section in which a propylene and/or butene-1 component content contain 50% of the weight or more of 20 - 100 % of the weight of amorphous polyolefines and 80 - 0 % of the weight of crystalline polypropylene The laminated film (see JP,7-276584,A) with which the laminating of the (B) layer which consists of a (A) layer which consists of a resin constituent which comes to carry out 0.5-50 weight section

combination of the ethylene system resin, and ethylene system resin was carried out to two-layer at least is proposed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is not the level optical properties, low-temperature heat-sealing nature, etc., such as gloss and transparency, can still be satisfied with these laminated films of level as a film for a package. In view of a situation which was mentioned above, this invention is excellent in low-temperature shrinkage characteristics, and it is high transparency and high gloss, and tearing strength is good, and is low-temperature high seal reinforcement, and it aims at offer of the suitable multilayer film for a package for an insertion mold pyro package.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem, the laminating of a polyethylene system film layer and the polypropylene system film layer is carried out. And among the interlayers who consist of both surface layers that consist of ethylene system resin, and a polypropylene regin as a result of repeating examination wholeheartedly about the multilayer biaxially oriented film with which the polyethylene system film layer was made into the outer layer In the multilayer biaxially oriented film which consists of at least five layers in which at least one layer of glue lines which consist of ethylene system resin exists The straight chain-like low density polyethylene which has the specific consistency and specific melt index which were manufactured using a metallocene system catalyst as ethylene system resin of both surface layers is used. As an interlayer's polypropylene regin, a propylene-alpha olefin random copolymer, Or by extending desirably the amorphous polyolefine or this amorphous polyolefine which has a specific presentation, and crystalline polypropylene at a 100-130-degree C elevated temperature using the resin constituent which it comes to blend by the specific ratio It finds out that the object of said this invention is attained, and came to complete this invention.

[0008] Namely, both the surface layers which, as for the summary of this invention, a consistency becomes [a melt index] from the ethylene system resin (A) which uses the straight chain-like low density polyethylene for 0.5-20g / 10 minutes (a1) as a principal component by 0.880 - 0.910 g/cm³, A propylene-alpha olefin random copolymer (b1), Or the content of a propylene component and/or a butene-1 component contains 20 - 100 % of the weight, and crystalline polypropylene for 50% of the weight or more of amorphous polyolefine 80 to 0% of the weight. Among the interlayers who consist of a polypropylene regin (B) used as a principal component, the becoming resin constituent (b2) It is the biaxial oriented film which consists of at least five layers in which at least one layer of glue lines which a consistency becomes from the ethylene system resin (C) with which a melt index uses the straight chain-like low density polyethylene for 0.1-10g / 10 minutes (c1) as a principal component by 0.910 - 0.945 g/cm³ exists. The Hayes value of this film is 1.5% or less, and a gross value is 130% or more. Both the rates of a heat shrink of the lengthwise direction in the temperature of 100 degrees C and a longitudinal direction are 25% or more. Both the tearing strength of a lengthwise direction and a longitudinal direction is 2 or more kg/cm. When a film with a width of face of 15mm which heat seals surface layers the seal pressure of 1kg/cm² in G, seal temperature [of 90 degrees C], and seal time amount 1 second, and is obtained is exfoliated in the direction of 180 degrees in a part for speed-of-testing/of 100mm, An exfoliation resistance force consists in the multilayer film for a package which are 100g / 15mm or more.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained in detail. the ethylene system resin (A) which constitutes both the surface layers of the multilayer film for a package of this invention -- a consistency -- 0.880 - 0.910 g/cm³ -- desirable -- 0.890 - 0.905 g/cm³ it is -- the melt index (MI2.16) in 190 degrees C and 2.16kg load uses as a principal component 0.5-20g / straight chain [which are 0.5-10g / 10 minutes preferably for 10 minutes]-like low density polyethylene (a1). a consistency -- 0.880 g/cm³ it is the following -- the superfluous pan head of the lack of on the strength (especially tearing strength) of a film, or a front face -- attaching -- etc. -- it comes to be generated. Moreover, consistencies are 0.910 g/cm³. When it exceeds, flexibility, low-temperature heat-sealing nature, low-temperature shrinkage characteristics, transparency, etc. come to be inferior. On the other hand, if it is easy to produce thickness nonuniformity in 0.5g / less than 10 minutes, and MI2.16 comes to be inferior to ductility and 20g / 10 minutes are exceeded, the lack of seal on the strength of the seal section and the lack of on the strength of a film will come to arise, and a moldability will also come to get worse.

[0010] The aforementioned (a1) component may be manufactured from a single site catalyst here. It is the straight chain-like ethylene-alpha olefin copolymer which has short-chain branch. It adds to the above-mentioned consistency and a melt index. Further Following property (1) 190 degree C, 2.0-4.0, and (3)

BIKATTO softening temperature 80-105 degrees C, [the ratio $[(\text{MI10.0}) / (\text{MI2.16})]$ of the melt index (MI10.0) in 10.0kg load, and said MI2.16] [1-20, and (2) molecular weight distributions (Mw/Mn)] (4) When there are one or more melting points measured by the differential scanning calorimeter (DSC) and you are one piece, be the melting point and the range whose highest melting point is 100-120 degrees C among these melting points when there are more than one, (5) In the melting curve obtained by measurement by said DSC the endoergic area below temperature lower 10 degrees C than the melting point (endoergic Maine peak) 50% or less of a total endoergic area And that in which the ratio of the amount of crystal heat of fusions of the (6) highest melting point (H1) and the total amount of crystal heat of fusions (HT) has $0 < H1/HT \leq 0.40$ is desirable.

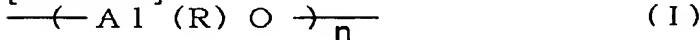
[0011] The ethylene-alpha olefin copolymer which is the aforementioned (a1) component can be manufactured by copolymerizing ethylene and the alpha olefin of carbon numbers 3-12 under existence of a single site catalyst. As an alpha olefin of said carbon numbers 3-12, a propylene, butene-1, a pentene -1, a hexene -1, 4-methyl pentene -1, octene -1, nonene -1, decene -1, etc. are mentioned. the repeat unit guided from the alpha olefin in said ethylene-alpha olefin copolymer -- desirable -- the range not more than 20 mol % -- more -- desirable -- the 0.1-15-mol range of % -- it is contained in [1-12 mol] % still more preferably. Moreover, the alpha olefin may exist independently in said ethylene-alpha olefin copolymer, or may be contained two or more sorts.

[0012] as said single site catalyst -- the [periodic table] -- the combination of the metallocene compound of IV group or the Vth group transition metals, and an organoaluminium compound and/or an ionicity compound is used. the [periodic-table] -- as IV group or the Vth group transition metals, titanium (Ti), a zirconium (Zr), a hafnium (Hf), vanadium (V), etc. are desirable. As the metallocene compound, and dimethylsilyl (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3', 5'-dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Silicon bridge formation mold metallocene compounds, such as dimethylsilyl (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) (3', 5'-dimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Indenyl system bridge formation mold metallocene compounds, such as ethylene bis-indenyl zirconium dichloride and ethylene bis-indenyl hafnium dichloride etc., At least one cyclopentadienyl group, a substituent cyclopentadienyl group, All of the well-known metallocene compound with which a cyclopentadienyl group makes a ligand that over which the bridge was constructed with hydrocarbyl silicon etc., and the thing over which the bridge was constructed with oxygen, nitrogen, and a phosphorus atom can be used further.

[0013] Moreover, as an organoaluminium compound used in combination with a metallocene compound, it is the following general formula (I).

[0014]

[Formula 1]



[0015] (However, among a formula, R is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10, and contains what was permuted in part by the halogen atom and/or RO radical (R is the same as the above).) n is polymerization degree and is ten or more preferably five or more. it is -- methylalumoxane, ethylalumoxane, isobutyl ethylalumoxane, etc. whose R is a methyl group, an ethyl group, and an isobutyl radical, respectively are mentioned as an example.

[0016] Moreover, the ionicity compounds used in combination with a metallocene compound are a general formula and a compound shown by $Q^+ - Y^-$. Here, Q^+ is Broensted acid which consists of the cation or Lewis base, and proton of the oxidizing quality of an organic compound, an organometallic compound, or an inorganic compound, can react with the anion of a metallocene ligand and can generate the cation of a metallocene. Moreover, as Y^- which is an anion component, an organic boron compound anion, an organoaluminium compound anion, an organic gallium compound anion, an organophosphorus compound anion, an organic arsenical compound anion, an organic-antimony-compounds anion, etc. are mentioned. As those examples, there is an ionicity compound with a tetrakis (pentafluorophenyl) borate anion, a triphenyl carbonium cation, or a dialkyl anilinium cation.

[0017] As a polymerization method (**) of the ethylene by said single site catalyst, various kinds of approaches learned well can be adopted, and the fluidized bed vapor phase polymerization in the inside of inert gas or a stirring type vapor phase polymerization, the slurry polymerization in the inside of an inert solvent, the bulk polymerization that uses a monomer as a solvent are mentioned.

[0018] Although the aforementioned (a1) component is used as a principal component as the ethylene system resin (A) which constitutes both surface layers was mentioned above in this invention As opposed to the base resin (A1) 100 weight section which specifically makes the aforementioned (a1) component a

subject an antifogger (d) -- 0.3 - 5 weight section -- the 0.01 - 0.5 weight section and the thing which carried out 0.02-0.2 weight section content preferably are preferably desirable in 0.5 - 2 weight section and an antioxidant (e). Here with the base resin (A1) which makes the aforementioned (a1) component a subject Per aforementioned (a1) component 100 weight section and a low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer (a2) 20 - 50 weight section, desirable -- 30 - 45 weight section and low density polyethylene (a3) -- 3 - 20 weight section -- 1 - 5 weight section and the thing which carried out 2-4 weight section content preferably are preferably desirable in straight chain-like low density polyethylene (a4) 5 - 15 weight section and if needed.

[0019] A consistency as the aforementioned (a2) component 0.870 - 0.905 g/cm³, The melt index (MI2.16) in 0.880 - 0.900 g/cm³, 190 degrees C, and 2.16kg load preferably 0.1-10g / 10 minutes, BIKATTO softening temperature usually preferably for 0.2-6g / 10 minutes 80 degrees C or less, 70 degrees C or less of 75 degrees C or less of random copolymers of the ethylene and the alpha olefin of carbon numbers 3-12 in which 60 degrees C or less and crystallinity (X wire method) have 5 - 30% of property preferably 5 to 40% still more preferably are used suitably preferably.

[0020] As an alpha olefin of the carbon numbers 3-12 by which copolymerization is carried out to the above-mentioned ethylene, although a propylene, butene-1, a pentene -1, a hexene -1, 4-methyl pentene -1, octene -1, nonene -1, decene -1, or such mixture are mentioned, specifically, the alpha olefin of carbon numbers 3-5 and division butene-1 are especially desirable.

[0021] As the aforementioned (a2) component, what is marketed by the trade name of TAFUMA A4085 by Mitsui Chemicals, Inc. and TAFUMA A1575 grade can be illustrated. The manufacturing method Moreover, vanadium compounds, such as vanadyl trichlorid, a mono-ethoxy vanadyl dichloride, TORIETOKISHI vanadyl, vanadium oxy-diacetyl acetonate, and vanadium thoria cetyl acetonate, An empirical formula, R'mAlX_{3-m} (however, R' is a hydrocarbon group like an alkyl group, and X is the alkoxy group of hydrogen, chlorine, or carbon numbers 2-4, and is 0< m<=3.) Although the method of carrying out copolymerization of the alpha olefin of the above-mentioned carbon numbers 3-12 to ethylene under existence of a solvent using the catalyst which consists of an organoaluminium compound shown is suitable, it is not limited to this.

[0022] the aforementioned (a2) component -- setting -- a consistency -- 0.870 g/cm³ the thing of the following -- the mechanical strength and heat-sealing reinforcement of a film -- falling -- and a front face -- stickiness -- being generated -- blocking -- a lifting -- being easy -- ** -- 0.905 g/cm³ When it exceeds, there is a possibility that the improvement effectiveness of low-temperature heat-sealing nature may not fully be demonstrated. Moreover, when the amelioration effectiveness of low-temperature heat-sealing nature is not fully demonstrated and a melt index (MI2.16) exceeds 10g / 10 minutes in 0.1g / thing for less than 10 minutes, there is an inclination for the blocking nature of a film to worsen and for a mechanical strength to fall. Furthermore, the improvement effectiveness of low-temperature heat-sealing nature is not fully demonstrated, and less than 5% of thing does not have desirable crystallinity what stickiness arises on a front face, and a film lifting-comes to be easy of blocking-proof, and exceeds 40%.

[0023] In the ethylene system resin (A) which constitutes both the surface layers of this invention, since there is a possibility that low-temperature heat-sealing nature may not fully be given, or transparency may fall when there are few loadings of the low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer which is the aforementioned (a2) component per aforementioned (a1) component 100 weight section than 20 weight sections, it is not desirable. Conversely, if [than 50 weight sections] more, there is a possibility that the problem of the mechanical strength of the surface layer as a heat-sealing layer falling, blocking of a film becoming intense, or films or slipping nature with a metal worsening further may occur, and it is not desirable.

[0024] moreover, as low density polyethylene which is the aforementioned (a3) component Especially for a limit, although there is nothing, (1) consistency is 0.900 - 0.940 g/cm³. cm 0.920-0.930g /preferably 3, (2) The melt index (MI2.16) in 190 degrees C and 2.16kg load 0.5 - 50g / 10 minutes, desirable -- 1-10g / 10 minutes -- more -- desirable -- 1-5g-- for 10 minutes (3) The high pressure process low density polyethylene which has the property that the melting point (endoergic Maine peak in a melting curve) by which degree of crystallinity (X wire method) is measured with 40 - 70% and (4) differential scanning calorimeter (DSC) is 100-120 degrees C is suitable. Although this high pressure process low density polyethylene may be manufactured by carrying out the radical polymerization of other copolymerization components to an ethylene independent or ethylene under existence of a radical polymerization initiator and a chain transfer agent and within a tubular reactor or a tank reactor under 1000-4000kg/cm² of polymerization pressure force, and a condition with a temperature of 230-360 degrees C, it is not limited to

this.

[0025] As a copolymerization component besides the above, the alpha olefin of the carbon numbers 3-8 of a propylene, butene-1, an isobutylene, a hexene -1, 4-methyl pentene -1, and octene-1 grade, vinyl acetate, ethyl acrylate, methyl acrylate, methyl methacrylate, butyl acrylate, etc. are mentioned. As for the content of a copolymerization component besides these, in the case of an alpha olefin, it is desirable that it is less than [30 mol %] in the case of 5-30-mol % and vinyl acetate.

[0026] Specifically, an ethylene homopolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene ethyl-acrylate copolymer, an ethylene methyl-acrylate copolymer, an ethylene methyl-methacrylate copolymer, an ethylene butyl acrylate copolymer, ethylene propylene rubber, an ethylene butene-1 copolymer, etc. are mentioned as the aforementioned (a3) component. An ethylene homopolymer is desirable also in these.

[0027] In this invention, the aforementioned (a3) component is used as a masterbatch with this antifogger (d) so that an antifogger (d) may carry out mixed distribution into ethylene system resin (A) at homogeneity. Therefore, there is a possibility that the fog resistance effectiveness may not fully be demonstrated for the aforementioned (a3) component to the aforementioned (a1) component 100 weight section when fewer than 3 weight sections. On the other hand, when there are more aforementioned (a3) components to the aforementioned (a1) component 100 weight section than 20 weight sections, there is an inclination for the mechanical strength especially impact strength, and tearing strength of a film to fall.

[0028] Furthermore, the aforementioned (a4) component used for both the surface layers of the multilayer film for a package of this invention if needed Under existence of a single site catalyst, ethylene, a propylene and butene-1, a pentene -1, a hexene -1, 4-methyl pentene -1, octene -1, nonene -1, decene-1 grade, It may be manufactured from copolymerizing by the well-known approach which mentioned above one sort of the alpha olefin of carbon numbers 3-12, or two sorts or more. It is the straight chain-like ethylene-alpha olefin copolymer which has short-chain branch. (1) The alpha olefin content of the carbon numbers 3-12 in this copolymer preferably Less than [20 mol %], To 0.1-15-mol % and a pan, preferably [it is more desirable and] 1-12-mol %, (2) -- a consistency -- 0.890 - 0.925 g/cm³ -- desirable -- 0.910 - 0.920 g/cm³ -- (3) The melt index (MI2.16) in 190 degrees C and 2.16kg load 0.5 - 20g / 10 minutes, Preferably 0.5-10g / 10 minutes, (4) 190 degree C, 2.0-4.0, and (6) BIKATTO softening temperature 80-105 degrees C, [the ratio [(MI10.0) / (MI2.16)] of the melt index (MI10.0) in 10.0kg load, and said MI2.16] [1-20, and (5) molecular weight distributions (Mw/Mn)] In the melting curve obtained by measurement by said DSC (7) -- that it is the range whose highest melting point is 100-120 degrees C among the melting points which have two or more melting points measured by the differential scanning calorimeter (DSC), and have more than one, and (8) -- That in which the ratio of the amount of crystal heat of fusions of the 50% or less and the (9) highest melting point of a total endoergic area (H1) and the total amount of crystal heat of fusions (HT) has [the endoergic area below temperature lower 10 degrees C than the melting point (endoergic Maine peak)] the property of $0 < H1/HT \leq 0.40$ is desirable. In addition, as said single site catalyst, the same thing as the case of the above-mentioned component (a1) may be used.

[0029] In the ethylene system resin (A) which constitutes both surface layers, although the aforementioned (a4) component is not an indispensable component, it has a duty as a consistency regulator of the whole ethylene system resin (A), and also an anti-oxidant (e) uses it for homogeneity as a masterbatch with this anti-oxidant (e) into ethylene system resin (A) so that mixed distribution may be carried out. Therefore, there is a possibility that neither resin burning at the time of shaping nor the suppression effectiveness of gel generating may fully be demonstrated if there are few the loadings per aforementioned (a1) component 100 weight section than 1 weight section, if [than 5 weight sections] more [per aforementioned (a1) component 100 weight section], it may become coloring or the stinking cause of a thing of a film, and it is not desirable also when it is any.

[0030] The antifogger (d) added on the other hand by said ethylene system resin (A) which constitutes both surface layers is the mixture of glycerol condensation-polymer fatty acid ester, glycerol mono-fatty acid ester, and polyoxyethylene alkyl ether. (d) The glycerol condensation-polymer fatty acid ester which is 1 of a component component is a compound which esterifies at least one in the hydroxyl group of a glycerol condensation polymer with fatty acids, such as a higher fatty acid of carbon numbers 8-22, and is obtained. here -- a glycerol condensation polymer -- polymerization degree -- usually -- 2-10 -- it is the condensation polymer of 2-6 preferably. The number of the hydroxyl groups esterified among the hydroxyl groups of a glycerol condensation polymer is one or more, and is one or more pieces and 70% or more of the number of hydroxyl groups preferably. If said higher fatty acid is a fatty acid of carbon numbers 8-22, saturation or partial saturation is sufficient as it, and it is desirable that it is usually the fatty acid of carbon numbers 10-18.

[0031] As said glycerol condensation-polymer fatty acid ester, diglycerol mono-laurate, diglycerol monopalmitate, diglycerol monooleate, a diglycerol JIRAU rate, triglycerol monooleate, etc. can be mentioned, for example. Diglycerol mono-laurate and diglycerol monooleate are especially desirable. the base resin (A1) 100 weight section to which the loadings of this glycerol condensation-polymer fatty acid ester make the aforementioned (a1) component a subject -- receiving -- 0.1 - 3 weight section -- it is 0.2 - 2 weight section preferably. If there are few loadings than the 0.1 weight section, the fog resistance effectiveness of not blooming cloudy even if a steam adheres to a film is not enough. If loadings exceed 3 weight sections, since the balance between each component of an antifogger will collapse, it is not desirable.

[0032] As glycerol mono-fatty acid ester which is another component of the aforementioned (d) component, glycerol monooleate, glycerine monolaurate, glycerol monopalmitate, glycerol monostearate, etc. can be mentioned, for example. Especially glycerol monooleate and glycerine monolaurate are desirable. the base resin (A1) 100 weight section to which the loadings of glycerol mono-fatty acid ester make the aforementioned (a1) component a subject -- receiving -- 0.05 - 3 weight section -- it is 0.1 - 2 weight section preferably. Stickiness and remarkable slipping arise on the film which will be obtained if the fog resistance grant effectiveness to a film is not enough if there are few loadings than the 0.05 weight section, and 3 weight sections are exceeded, and there is a possibility of reducing workability.

[0033] The polyoxyethylene alkyl ether which is component with one [another] more of the aforementioned (d) component is the compound by which the end hydroxyl group of the condensation polymer of ethylene glycol was etherified with the higher alcohol of carbon numbers 8-22. here -- the condensation polymer of ethylene glycol -- polymerization degree -- usually -- 2-10 -- it is the condensation polymer of 2-6 preferably. If higher alcohol is alcohol of carbon numbers 8-22, saturation or partial saturation is sufficient as it, and it is desirable that it is usually alcohol of carbon numbers 10-18. Especially lauryl alcohol is desirable. the base resin (A1) 100 weight section to which the loadings of said polyoxyethylene alkyl ether make the aforementioned (a1) component a subject -- receiving -- 0.05 - 2 weight section -- it is 0.1 - 1 weight section preferably. If there are few loadings than the 0.05 weight section, sufficient fog resistance grant effectiveness will not be acquired. Moreover, if 2 weight sections are exceeded, since the balance between each component of an antifogger will collapse, it is not desirable.

[0034] Furthermore, to the base resin (A1) 100 weight section to which the loadings of said antifogger (d) make the aforementioned (a1) component a subject, when fewer than the 0.3 weight section, there is a possibility of becoming a thing inferior to fog resistance. On the other hand, when it increases more than 5 weight sections, a film front face is sticky, it is inferior to blocking resistance, and there is a possibility of becoming a film with low seal reinforcement. Furthermore, an antifogger also has a possibility that problems of cooling water contamination, such as generating of penetration and a bubble and aggravation of water quality, may arise in cooling water at the time of film shaping.

[0035] Moreover, to said ethylene system resin (A) which constitutes both the surface layers of the film for a multilayer package of this invention, it is desirable to add an antioxidant (e). As said antioxidant (e), although the thing of a phenol system or the Lynn system can be mentioned preferably, especially these concomitant use is desirable. As a phenolic antioxidant, for example A 6-t-butyl-3-methyl FENIRU derivative, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 2, and 2'-methylenebis - (4-methyl-6-t-butylphenol), 2 and 2'-methylenebis - (4-ethyl-6-t-butylphenol), A - butylidenebis (6-t-butyl-m-cresol), and 4 and 4 '4, 4'-thio screw (6-t-butyl-m-cresol), 4 and 4-dihydroxydiphenyl cyclohexane, an alkylation bisphenol, A styrene-ized phenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, n-octadecyl-3-(3', 5 ' G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate, 2 and 2'-methylenebis - (3-methyl-6-t-butylphenol), - thio screw (3-methyl-6-t-butylphenol), and 4 and 4 '4, 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), Stearyl-beta (3, 5-G 4-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 1, 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl) butane, 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, Tetrakis [methylene-3-(3', 5 ' G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate] methane, Tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, 1, 3, 5-tris (4-t-butyl-3-hydroxy - 2, 6-dimethylbenzyl) isocyanurate, 1, 3, 5-tris (2-hydroxyethyl)-s-triazine - Triester of 2, 4, and 6(1H, 3H, 5H)-trione, and a 3 and a 5-G t-butyl-4-hydroxy-hydronalium thinner MIKKU acid, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A 2 and 2-thio-diethylene screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydronalium SHINNAMU amide), A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxy - 3, 5-G t-butylanilino)-1,3,5-triazine], Tris [beta - (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl propionyl-oxy-ethyl] isocyanurate, etc. are mentioned.) The molecular weight of these phenolic antioxidants is 690 or more compounds preferably 500 or more.

[0036] As said Lynn system anti-oxidant, for example Distearylpenaerythritoldiphosphite, Tetrakis (2, 4-G

t-butylphenyl) -4, 4'-biphenylene diphosphite, Tris nonylphenyl phosphite, (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, JI (2, 4-G t-butylphenyl)-pentaerythritoldiphosphite, Screw-(2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, diphenyl isodecyl phosphite, tris (nonylphenyl) phosphite phosphorous acid soda, triphenyl phosphite, etc. are mentioned.

[0037] The antioxidantizing effectiveness of said ethylene system resin (A) becomes it small that it is under the 0.01 weight section to the base resin (A1) 100 weight section to which the addition of the aforementioned (e) component makes a subject said straight chain-like low density polyethylene (a1), resin burning happens at the time of shaping, and there is an inclination for generating of gel to increase in a film. Moreover, when the 0.5 weight sections are exceeded, the film obtained colors or there is a possibility it not only becomes a stinking cause of a thing, but that an anti-oxidant may carry out bleed out with time, and it may spoil a film appearance.

[0038] Next, the polypropylene regin (B) which constitutes the interlayer of the multilayer film for a package of this invention is described. This polypropylene regin (B) contains the resin constituent (b2) which consists of a propylene-alpha olefin random copolymer (b1), or 20 - 100 specific % of the weight of amorphous polyolefines and 80 - 0 specific % of the weight of crystalline polypropylene, and said low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer (a2). concrete -- the aforementioned (b1) component or (b2) component 100 weight section -- receiving -- the aforementioned (a2) component -- 5 - 40 weight section -- 0.3 - 5 weight section and the thing which carried out 0.5-2 weight section content preferably are preferably desirable in 10 - 30 weight section and said antifogger (d). Into a polypropylene regin (B), an antifogger (d) uses the aforementioned (a2) component for homogeneity also as base resin of a masterbatch with this antifogger (d) so that mixed distribution may be carried out. The content of the aforementioned (a2) component receives the aforementioned (b1) component or (b2) component 100 weight section. Therefore, in the thing of under 5 weight sections There is a possibility that neither tearing strength nor the fog resistance improvement effectiveness may fully be demonstrated, and it is not desirable except that the layer indirect arrival force with the ethylene system resin (C) which constitutes the ethylene system resin (A) which constitutes the flexibility, the impact strength, the transparency, the moldability, and both the surface layers of a film, and a glue line etc. is inferior. Moreover, if the content of the aforementioned (a2) component exceeds 40 weight sections conversely to the aforementioned (b1) component or (b2) component 100 weight section, there is a possibility that the thermal resistance of a film and ductility may fall, and it is not desirable. When there is a possibility of on the other hand becoming what was inferior to fog resistance in the film if there are few loadings of the aforementioned (d) component than the 0.3 weight section to the aforementioned (b1) component or (b2) component 100 weight section and it increases more than 5 weight sections, there is a possibility that a film front face may be sticky or it may be inferior to blocking resistance.

[0039] In this invention, the aforementioned (b1) component is a crystalline propylene-alpha olefin random copolymer. Although not restricted especially as the property, (1) consistency 0.880 - 0.910 g/cm³, (2) ASTM According to D1238, the melt flow rate measured under a load (230 degrees C and 2.16kg) 0.1-30g / 10 minutes, The alpha olefin content as (3) comonomer components preferably for 0.3-20g / 10 minutes 30 or less % of the weight, (4) BIKATTO softening temperature one to 15% of the weight still more preferably one to 25% of the weight preferably 130 degrees C or less, It is desirable that 125 degrees C or less and the amount of (5) cold xylene fusible parts are 10 or less % of the weight still more preferably 13 or less % of the weight preferably 15 or less % of the weight. When the above-mentioned BIKATTO softening temperature exceeds 130 degrees C, there is a possibility that the low-temperature heat-sealing nature of the film obtained may worsen. Moreover, although the amount of cold xylene fusible parts is calculated by condensing, hardening by drying and drying and carrying out weighing capacity of the filtrate which dissolved 5g of polymer samples in xylene 500ml, subsequently cooled slowly to the room temperature, filtered after 4-hour neglect all over the 20 more-degree C bus, and was obtained If this value exceeds 15 % of the weight, there is a possibility of becoming what was inferior to blocking resistance in the film obtained, and the amount of solvent extraction also increases and it is not desirable.

[0040] As an alpha olefin as said comonomer component, independent [desirable] or two or more sorts of desirable concomitant use systems of the alpha olefin of 2-8, for example, ethylene, butene-1, a pentene -1, 4-methyl pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, and octene-1 grade are mentioned two or more carbon numbers except a propylene. Ethylene and butene-1 are desirable also in these alpha olefins.

[0041] Especially manufacture of the aforementioned (b1) component is not restricted, and may be manufactured by the well-known approach. the [so-called Ziegler-Natta catalyst / which is a catalyst for stereospecific polymerization of a well-known alpha olefin /, i.e., periodic table, / for example,] -- with an

IV-VIII group transition-metals compound (for example, halogenated compounds, such as titanium and vanadium) the [periodic-table] -- with the organic compound (for example, organoaluminium compounds, such as triethylaluminum and diethyl aluminum chloride) of an I-III group type metal desirable -- the electron-donative compound (for example, ester --) as the 3rd component Thioester, amines, ketones, nitril, and phosphines Well-known catalyst systems, such as a catalyst system which consists of ether, thioether, an acid anhydride, acid amides, an organosilicon compound, etc., are used. Under existence of hydrogen or un-existing [of hydrogen] by the solution polymerization method, the slurry polymerization method, a vapor-phase-polymerization method, etc. It can manufacture by carrying out the polymerization of the with a carbon numbers [except a propylene and the aforementioned propylene] of two or more alpha olefin. [0042] Moreover, in this invention, the specific amorphous polyolefine which is one constituent of the aforementioned (b2) component should just be an amorphous olefin polymer whose content of a propylene component and/or a butene-1 component is 50 % of the weight or more. For example, the copolymer of polypropylene, the polybutene -1 or the propylene of amorphism nature, butene-1, and the alpha olefin of the carbon numbers 2-8 except these can be used. As an alpha olefin of carbon numbers 2-8 except the above-mentioned propylene and butene-1, ethylene, a pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, 4-methyl pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, octene -1, etc. are mentioned like the above-mentioned. These alpha olefins can be used combining suitably one kind or two kinds or more. When the propylene component and/or butene-1 component content in amorphous polyolefine are less than 50 % of the weight, since it becomes difficult to form a film layer and a mechanical strength and thermal resistance come to fall, it is not desirable.

[0043] The amount of ebullition n-heptane insoluble matter, i.e., the Soxhlet extraction insoluble matter by the ebullition n-heptane, has [said amorphous polyolefine] 50 or less % of the weight of a preferably desirable thing 60 or less % of the weight. If ebullition n-heptane insoluble matter increases more than 60 % of the weight, the ratio of an amorphous part will decrease and the flexibility of a film and uniform ductility will come to fall. In addition, using a double tube type Soxhlet extractor, n-heptane of the amount of 50 to 200 times is used, ebullition reflux is carried out to the weight of the amorphous polyolefine to measure, for several hours (usually 5 - 24 hours), and the rate of ebullition n-heptane insoluble matter is computed from the weight ratio of the test portion before and behind an ebullition n-heptane extract. Moreover, as said amorphous polyolefine, 1,000-200,000, and that it is 1,500-100,000 still more preferably have preferably desirable number average molecular weight (Mn). If number average molecular weight (Mn) exceeds 200,000, film shaping will be difficult and a mechanical strength will come to fall less than by 1,000.

[0044] moreover, the low crystallinity polyolefine whose degree of crystallinity the specific amorphous polyolefine of this invention is polyolefine in which the same behavior as amorphism nature is shown substantially, and is usually 0.1 - 20% 30% or less -- meaning -- a consistency -- 0.885g/cm³ the following -- usually -- 0.855 - 0.885 g/cm³ it is . In addition, the degree of crystallinity said here is JIS. It is the value calculated [consistency / of 100% crystal of polypropylene] as 3 cm 0.855g /in the consistency of 3 and non-** cm 0.936g /based on the consistency measured with the density gradient tube method of K7112. And the sample used for this density measurement is inserted between the metal plates which carried out the Teflon coat of the pellet of amorphous polyolefine, and after it carries out heating compression and sheetizes at 190 degrees C, it is cooled radiationally and produced at 23 degrees C.

[0045] Furthermore, as for the specific amorphous polyolefine of this invention, it is desirable that the amount of crystal heat of fusions is below predetermined. That is, it is desirable that the amount of crystal heat of fusions is less than 10 Joule/g when amorphous polyolefine is a propylene butene-1 copolymer, and when amorphous polyolefine is a propylene ethylene copolymer, it is desirable that the amount of crystal heat of fusions is less than 20 Joule/g. In addition, the amount of crystal heat of fusions is a value calculated considering the straight line which extrapolates the specific heat curve of the perfect melting condition of the polymer by the differential scanning calorimeter (DSC) directly to a low temperature side, and is obtained as the base line. the measurement -- as DSC -- Shimadzu Make -- using :DSC-50, the amount of samples is made to about 10mg, a measurement ambient atmosphere is made into nitrogen-gas-atmosphere mind, and it carries out as a heating-value criterion using an indium. Moreover, what is necessary is to carry out temperature up of the sample to 210 degrees C with 50-degree-C programming rate for /, to cool to -42 degrees C after neglect and at the temperature fall rate for 100-degree-C/for 5 minutes at this temperature, to leave it for 5 minutes at -42 degrees C, and just to measure from -40 degrees C to 200 degrees C with 20-degree-C programming rate for /after that further as a heating program.

[0046] As an example of said amorphous polyolefine The propylene homopolymer which has predetermined properties, such as a propylene component, butene-1 component content, etc. which were mentioned above,

A butene-1 homopolymer, a propylene ethylene copolymer, a propylene butene-1 copolymer, The 3 yuan copolymer of propylene butene-1 ethylene, the 3 yuan copolymer of propylene hexene-1 and octene -1, The 3 yuan copolymer of propylene hexene-1 and 4-methyl pentene -1, a butene-1 ethylene copolymer, the 3 yuan copolymer of butene-1 hexene-1 and octene -1, the 3 yuan copolymer of butene-1 hexene-1 and 4-methyl pentene -1, etc. are mentioned. When amorphous polyolefine is a propylene ethylene copolymer, 1 - 20% of the weight of a thing has a preferably desirable ethylene quantitative formula 0.01 to 30% of the weight. If an ethylene quantitative formula increases more than 30 % of the weight, the mechanical strength of the film obtained will come to fall. In this invention, amorphous polyolefine can be used combining the one above-mentioned sort or two sorts or more.

[0047] As amorphous polypropylene used by this invention, at the time of crystalline polypropylene manufacture, the atactic polypropylene which carries out a byproduction may be used, and the object production may be carried out and you may use from a raw material. Moreover, as a copolymer of the propylene and/or butene-1 which are used by this invention, and the alpha olefin of the carbon numbers 2-8 except these, from a raw material, the object production can be carried out and it can use so that a predetermined propylene component and/or a predetermined butene-1 component may be contained. When carrying out the object production, it can manufacture by carrying out the polymerization (**) of the raw material monomer which consists of an alpha olefin of a copolymerization component a propylene and/or butene-1, and if needed to the bottom of existence of hydrogen or un-existing [of hydrogen] using the catalyst system which consists of a well-known polymerization catalyst, for example, the titanium support mold catalyst supported to the magnesium chloride, and triethylaluminum. It is desirable to use the amorphous polyolefine which has the predetermined property by which the object production was carried out from a viewpoint of the stability of supply and the stability of quality in this invention. Moreover, if there is a commercial item which has a presentation equivalent to this invention and a property, it can also be used suitably, being able to choose a commercial item.

[0048] On the other hand, as the amorphous propylene butene-1 copolymer used by this invention, or amorphous propylene butene-1 ethylene a copolymer of 3 yuan, the copolymer and butene-1 of a principal component have [a propylene] the copolymer of a principal component. As for these copolymers, it is desirable for a principal component to be [for 50 % of the weight or more and the remaining components] 5 - 44 % of the weight still more preferably one to 45% of the weight preferably less than 50% of the weight. Since **** elongation, the rate of an impact resilience, and cohesive force are large, each these propylenes butene-1 copolymer can be suitably used as amorphous polyolefine of this invention.

Specifically, commercial items, such as REKUSUTAKKU (REXTAC) of U.S. alder TSUMAN (Hunts Man) and UBETAC (UBETAC) of Ube Industries, Ltd., can be used.

[0049] In this invention, the crystalline polypropylene which the crystalline polypropylene which is another [which is used if needed as a constituent of the aforementioned (b2) component] component is polypropylene of the isotactic structure of ebullition n-heptane insolubility [most], and is marketed as the object for extrusion molding, the object for injection molding, and an object for blow molding may be used. A propylene homopolymer is sufficient as this crystalline polypropylene, and the copolymer containing the aforementioned (b1) component which consists of a propylene and other alpha olefins is sufficient as it. Usually, consistencies are 0.890 g/cm3. The above thing is desirable.

[0050] As an alpha olefin used for copolymerization with a propylene, as mentioned above, the alpha olefin of carbon numbers 2-8 except a propylene, for example, ethylene, butene-1, a pentene -1, 4-methyl pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, and octene-1 grade are mentioned. Also in these, especially ethylene and butene-1 are desirable.

[0051] As an example of said crystalline polypropylene, a propylene homopolymer, the random copolymer of the propylene ethylene which contains an ethylene component one to 25% of the weight preferably 30 or less % of the weight or a block copolymer, the random copolymer of the propylene butene-1 which contains butene-1 20 or less % of the weight or a block copolymer, the 3 yuan random copolymer of propylene ethylene butene-1, or a 3 yuan block copolymer is mentioned. Especially the copolymer of ethylene or butene-1, and a propylene is desirable in these. Said crystalline polypropylene can be used combining one sort or two sorts or more.

[0052] A commercial item may be used for said crystalline polypropylene, and it may manufacture and it may be used for it. Especially the manufacture approach of this crystalline polypropylene is not restricted, and can be manufactured by the manufacture approach of well-known crystalline polypropylene. For example, magnesium, titanium, a halogen atom, and an electron-donative compound for example, ester, thioester, amines, ketones, and nitril -- Phosphines, ether, thioether, an acid anhydride, and acid amides The

solid-state catalyst component which consists of an organic compound containing oxygen, such as an organosilicon compound, nitrogen, phosphorus, sulfur, silicon, etc., an organoaluminium compound (trialkylaluminium and dialkyl aluminium mono-halide --) alkoxy group content aromatic compounds (m-methoxy toluene --), such as alkylaluminium sesquihalide Thoria RUKOKISHI aromatic compounds, such as dialkoxy aromatic compounds, such as mono-alkoxy aromatic compounds, such as o-methoxy phenol, o-dimethoxybenzene, and m-dimethoxybenzene, 1 and 3, and 5-trimethoxy benzene etc., The catalyst system which added the electron-donative compound if needed is used. By approaches, such as a 1 step of gaseous-phase polymerization method, a 1 step of slurry polymerization method, a gaseous-phase multistage polymerization method, and a slurry multistage polymerization method It is manufactured by carrying out the polymerization of the alpha olefin of carbon numbers 2-8 except a propylene independent or a propylene, and said propylene.

[0053] Moreover, what denaturalized by the well-known approach using a 2 shaft kneading machine etc. can be used for the crystalline polypropylene used if needed [above / amorphous polyolefine and if needed] using the amide of derivatives, such as unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, and/or those ester, an acid anhydride, and a metal salt, and a partial saturation object, the amino compound, glycidyl methacrylate, hydroxy methacrylate, etc. What denaturalized by the maleic anhydride and itaconic acid anhydride is suitable, and what denaturalized by the maleic anhydride is more suitable what these-denaturalized.

[0054] the resin constituent (b2) was mentioned above in this invention -- as -- above-mentioned amorphous polyolefine -- it consists of independent or above-mentioned amorphous polyolefine and crystalline polypropylene, the rate of amorphous polyolefine is 25 - 90 % of the weight preferably 20 to 100% of the weight, and the rate of crystalline polypropylene is 75 - 10 % of the weight preferably 80 to 0% of the weight. When the rate of amorphous polyolefine becomes less than 20% of the weight, there is a possibility that it may become difficult to acquire flexibility and uniform ductility. Amorphous polyolefine is contributed to the homogeneity of flexibility grant of a multilayer film, or a drawing acquired, and crystalline polypropylene is contributed to raising mechanical strengths obtained, such as the thermal resistance of a multilayer film, and a modulus of elasticity in tension.

[0055] Moreover, in this invention, especially the preparation approach of the resin constituent (b2) which consists of said amorphous polyolefine and crystalline polypropylene is not restricted, and can be performed by the approach of carrying out heating melting kneading using kneading machines, such as the approach commonly used by the process of a well-known polypropylene constituent, for example, a kneader, a Banbury mixer, and a roll, one shaft, or a twin screw extruder.

[0056] The polypropylene regin (B) which constitutes the interlayer of this invention Although it contains at a rate which mentioned above said propylene-alpha olefin random copolymer (b1) or said resin constituent (b2), the said low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer (a2), and said antifogger (d) these -- others -- the need -- responding -- the aforementioned (b1) component or the aforementioned (b2) component 100 weight section -- receiving -- said antioxidant (e) -- the 0.01 - 0.5 weight section -- 0.02-0.2 weight section content may be carried out preferably. In this case, it does not bar using the aforementioned (a2) component, low density polyethylene (a3), or straight chain-like low density polyethylene (a4) as base resin of a masterbatch with a ** (e) component so that a ** (e) component may carry out mixed distribution into said polypropylene regin (B) at homogeneity. In addition, the amount of the aforementioned (a2) component, a component (a3), or (a4) the component used should just be an amount from which the content of the aforementioned (e) component in a masterbatch becomes 3 - 8 % of the weight preferably three to 10% of the weight.

[0057] By the way, the multilayer film for a package of this invention has the lamination which consists of at least five layers to which at least one layer of glue lines exists among said surface layers and said interlayers. For example, it consists of five layers of a surface layer (outer layer) / glue line / interlayer / glue line / surface layer (inner layer).

[0058] the ethylene system resin (C) which constitutes this glue line -- a consistency -- 0.910 - 0.945 g/cm³ -- desirable -- 0.915 - 0.940 g/cm³ it is -- the melt index (MI2.16) in 190 degrees C and 2.16kg load uses as a principal component 0.1-10g / straight chain [which are 0.5-5g / 10 minutes preferably for 10 minutes]-like low density polyethylene (c1).

[0059] The consistencies of the aforementioned (c1) component are 0.910 g/cm³. When it is the following, the rigidity of the film obtained is small, and since thermal resistance also falls, it is not desirable except that the waist becomes soft. On the other hand, it is 0.945 g/cm³. It is [a possibility of about / that the mechanical strength of the film obtained, especially impact strength fall / and ductility worsening, and

becoming a thing inferior to transparency] and is not desirable if it exceeds [] Moreover, melt viscosity is too low, and since the mechanical strength of the film which is inferior to a moldability upwards and is obtained falls, it is not desirable what exceeds 10g / 10 minutes preferably since MI2.16 of the aforementioned (c1) component has high melt viscosity and is inferior to a moldability in 0.1g / what is smaller than 10 minutes. [0060] The aforementioned (c1) component is the ethylene-alpha olefin copolymer which made the short-chain branch of a suitable number introduce into a straight chain-like principal chain here. A well-known approach (compounds, such as titanium and vanadium), i.e., the transition-metals compound as a main catalyst, Under existence of the Ziegler catalyst which consists of the organometallic compound (for example, organoaluminium compound) and support (for example, oxide, such as silicon, titanium, and magnesium) as a co-catalyst, and a chromium system catalyst Depending on the case, the polymerization of ethylene and the alpha olefin is carried out under high voltage under a medium voltage or low voltage, and it is obtained. A polymerization is performed in various approaches, such as a slurry polymerization, a vapor phase polymerization, and an elevated-temperature dissolution polymerization.

[0061] As an alpha olefin by which copolymerization is carried out to said ethylene A propylene, Butene-1, a pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, Octene -1, nonene -1, decene -1, dodecen -1, tetra-decene -1, octadecene -1, 4-methyl pentene -1, 4-methyl hexene - Although the alpha olefins of the carbon numbers 3-20, such as 1, 4, and 4-dimethyl pentene -1, or such mixture are mentioned The alpha olefin of carbon numbers 3-12 is desirable also in these. the alpha olefin content in these copolymers -- desirable -- less than [20 mol %] -- it is 3-15-mol % more preferably.

[0062] In this invention, have the consistency and melt index of the range which were mentioned above as the aforementioned (c1) component, and also It is the range whose highest melting point is 120-128 degrees C among the melting points which have two or more melting points by which the following property (1) degree of crystallinity (X wire method) is furthermore measured with (2) differential scanning calorimeter (DSC) 40 to 80%, and have more than one, And that in which the ratio of the amount of crystal heat of fusions of the (3) highest melting point (H1) and the total amount of crystal heat of fusions (HT) has $0 < H1/HT \leq 0.40$ is used more suitably. Specifically, commercial items, such as ULTZEX, neo ZEKKUSU (Mitsui Chemicals, Inc. make), Dow-Jones REXX (Dow Chemical Co. make), NUC-polyethylene-LL, and TAFUSEN (Nippon Unicar make), are mentioned.

[0063] Although the aforementioned (c1) component is used as a principal component as the ethylene system resin (C) which constitutes a glue line was mentioned above in this invention As opposed to the base resin (C1) 100 weight section which specifically uses the aforementioned (c1) component as a principal component an antifogger (d) -- 0.3 - 5 weight section -- the 0.01 - 0.5 weight section and the thing which carried out 0.02-0.2 weight section content preferably are preferably desirable in 0.5 - 2 weight section and an antioxidant (e). the base resin (C1) which uses the aforementioned (c1) component as a principal component here -- per aforementioned (c1) component 100 weight section and low density polyethylene (a3) -- 3 - 20 weight section -- 1 - 5 weight section and the thing which carried out 2-4 weight section content preferably are preferably desirable in straight chain-like low density polyethylene (a4) 5 - 15 weight section and if needed.

[0064] In the ethylene system resin (C) which constitutes the glue line of this invention, like the case of both surface layers, the aforementioned (a3) component is used as base resin of a masterbatch with this antifogger (d) so that an antifogger (d) may carry out mixed distribution into ethylene system resin (C) at homogeneity. Therefore, when there are few aforementioned (a3) components to the aforementioned (c1) component 100 weight section than 3 weight sections, there is a possibility that the fog resistance effectiveness may not fully be demonstrated. On the contrary, it is [an inclination and, and for curl and a wrinkling to occur according to generating of internal distortion, and for packaging goods-ed to deform / become a poor appearance and / the tight-binding force is too strong and / by heat shrink stress becoming high] and is not desirable if there are more aforementioned (a3) components to the aforementioned (c1) component 100 weight section than 20 weight sections. [that the mechanical strength especially impact strength, and tearing strength of a film fall] [that a film is tear at the time of shrink packaging]

[0065] Moreover, in this invention, the aforementioned (a4) component has a duty as a consistency regulator of said whole ethylene system resin (C) which constitutes a glue line like the case of both surface layers, and also into said ethylene system resin (C), said anti-oxidant (e) uses it for homogeneity as a masterbatch with this anti-oxidant (e) so that mixed distribution may be carried out. Therefore, when there are few the loadings per aforementioned (c1) component 100 weight section than 1 weight section, rigidity serves as a small film with the soft waist, and there is a possibility that neither resin burning at the time of shaping nor the suppression effectiveness of gel generating may fully be demonstrated. On the other hand, when [than 5

weight sections] more [per aforementioned (c1) component 100 weight section], there is an inclination for the mechanical strength (especially impact strength) of a film, low-temperature shrinkage characteristics, transparency, etc. to fall.

[0066] In the ethylene system resin (C) which furthermore constitutes the glue line of this invention, to the base resin (C1) 100 weight section to which the loadings of said antifogger (d) use the aforementioned (c1) component as a principal component, if fewer than the 0.3 weight section When there is a possibility of becoming a thing inferior to fog resistance and it increases more than 5 weight sections, there is a possibility that a film front face may be sticky, it may be inferior to blocking resistance, or films or slipping nature with a metal may come to worsen. Moreover, an antifogger also has a possibility that problems of cooling water contamination, such as generating of penetration and a bubble and aggravation of water quality, may arise in cooling water at the time of film shaping. Moreover, in case of under the 0.01 weight section to the base resin (C1) 100 weight section to which the addition of said anti-oxidant (e) uses said straight chain-like low density polyethylene (c1) as a principal component If the antioxidantizing effectiveness of said ethylene system resin (C) becomes small, resin burning happens at the time of shaping, there is an inclination for generating of gel to increase in a film and the 0.5 weight sections are exceeded The film obtained colors or there is a possibility it not only becomes a stinking cause of a thing, but that said anti-oxidant (e) may carry out bleed out with time, and it may spoil a film appearance.

[0067] Said ethylene system resin (A) used for the outer layer where said ethylene system resin (A) used for said surface layer does not contact packaging goods-ed and especially directly on the other hand at least in order to improve the slipping nature of a film may be made to contain an antiblocking agent in this invention. The antiblocking agent usually used can be used as an antiblocking agent, and it is not restricted especially. The mean particle diameter of 10micro or less especially specifically Silicas, such as a natural silica 5micro or less and a synthetic silica, Especially synthetic silicone and the mean particle diameter of 20micro or less Natural zeolite 5micro or less, Diatomaceous earth besides zeolites, such as permutite, or talc, a kaolin, Inorganic substance powder, such as a calcium silicate, aluminum silicate, a magnesium silicate, and a calcium carbonate, Organic powder, such as organic polymers, such as a polyamide besides a higher-fatty-acid polyvinyl ester, n-octadecyl urea, dicarboxylic acid ester amide, N, and N'-dioleoyl OKISA amide and metallic soap, polyester, and a polycarbonate, etc. is mentioned. Also in these, a silica, synthetic silicone, a zeolite, and talc are desirable, and a synthetic silica, synthetic silicone, and especially permutite are desirable.

[0068] The loadings of said antiblocking agent should just be the 0.01 - 0.5 weight section to the base resin (A1) 100 weight section which makes a subject said straight chain-like low density polyethylene (a1). The slipping nature improvement effect of a film may not fully be demonstrated for loadings under in the 0.01 weight section. Moreover, when [than the 0.5 weight sections] more, the film obtained may come to be inferior to optical properties, such as gloss and transparency. By being said within the limits and adding said antiblocking agent, the coefficient of static friction of said ethylene system resin (A) used for a surface layer (outer layer) becomes 0.40 or less, and the slipping nature of the multilayer film for a package of this invention is improved.

[0069] furthermore, to the ethylene system resin (C) which constitutes the ethylene system resin (A) which constitutes both the surface layers of this invention, the polypropylene regin (B) which constitutes the middle class, and/or a glue line usually, the heat-resistant stabilizer of extent to be used and lubricant (a higher-fatty-acid amide system and a higher-fatty-acid ester system --) antistatic agents (nonionic surface active agents, such as fatty acid ester of polyhydric alcohol, --), such as a wax system Anionic surfactants, such as alkylbenzene sulfonates, alkylamine salt, Amphoteric surface active agents, such as cationic surfactants, such as quarternary ammonium salt, an imidazoline mold, and a betaine mold etc., a nucleating additive (aromatic series dicarboxylic acid, saturation aliphatic series dicarboxylic acid, a benzoic acid, and a JIBEN zylidene sorbitol --) bulking agents (an alumina --), such as a silicic anhydride, an aluminum hydroxide, and a calcium carbonate coupling agents (a silane system and a titanate system --), such as clay, a mica, and titanium oxide tackifiers (a castor oil derivative and the low-molecular viscosity matter of polybutene --), such as a chromium system and an aluminum system Well-known additives, such as dispersants (a bis-amide system dispersant, a wax system dispersant, organic metal salt system dispersant, etc.) and release agents, such as sorbitan higher-fatty-acid ester, non-drops, pollution-control material, an antimicrobial agent, and coloring agents (a pigment, color, etc.), may be made to contain. Thermoplastic elastomer, such as resin of others, such as polyethylene wax, and petroleum resin, terpene resin, coumarone-indene resin, rosin system resin, these hydrogenation derivatives, or a styrene butadiene styrene block copolymer and the styrene ethylene butylene styrene block copolymer of this water garnish, a styrene

isoprene styrene block copolymer and the styrene ethylene propylene styrene block copolymer of this water garnish, ethylene propylene rubber, and an ionomer, etc. may be made to contain further again. The addition of these additives is range which does not spoil the property which the film obtained has, and is usually about 0.0005 - 5 % of the weight.

[0070] In this invention said ethylene system resin (A), a polypropylene regin (B), and ethylene system resin (C) Each aforementioned component which constitutes these constituents (for example, if it is said ethylene system resin (A)) Said straight chain-like low density polyethylene (a1), a low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer (a2), It can manufacture by mixing mechanically by the blending ratio of coal which mentioned above straight chain-like low density polyethylene (a4) if needed besides low density polyethylene (a3), an antifogger (d), and an anti-oxidant (e). Although the approach of carrying out melting kneading using a melting kneading machine like the approach of carrying out dryblend using a mixer like the tumbler which considers as the approach of mixing mechanically, for example, is generally used, or a Henschel mixer or a Banbury mixer, a kneader, a roll mill, and screw-type extruders (a 1 shaft extruder, twin screw extruder, etc.) etc. is mentioned, it is necessary to pay attention enough so that each component may not start a maldistribution on the occasion of mixing. In addition, especially the sequence in the case of performing mechanical mixing is not limited.

[0071] Moreover, a much more uniform constituent can be obtained by carrying out melting kneading of the mixture which carries out the dryblend of some components beforehand, then is obtained, and the remaining components on the occasion of the above-mentioned mechanical mixing. Therefore, as for said antifogger (d), anti-oxidant (e), etc., it is desirable to carry out dryblend to said low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer (a2), said low density polyethylene (a3), or said straight chain-like low density polyethylene (a4) beforehand, to produce a masterbatch and to carry out melting kneading of these masterbatches and the remaining components from a viewpoint which performs uniform distributed mixing of these aforementioned antifogger (d), an anti-oxidant (e), etc. for a short time. In the case of an antifogger (d), as a presentation of said masterbatch, 0.5 - 1.5% of the weight of the range has the preferably desirable presentation rate of the (d) component occupied in the total quantity with a ** (d) component, the aforementioned (a2) component, or the aforementioned (a3) component 0.1 to 2% of the weight. Moreover, in the case of an antioxidant (e), it is desirable that the presentation rate of the antioxidant (e) occupied in the total quantity of this antioxidant (e) and the aforementioned (a4) component is 5 - 8% of the weight of the range preferably three to 10% of the weight. a masterbatch -- inside -- occupying -- the above -- (d) -- a component -- and -- (e) -- a component -- a ratio -- a *** -- the range -- deviating -- if -- these -- (d) -- a component -- and -- (e) -- a component -- distribution -- poor -- more -- fog resistance -- improvement -- effectiveness -- or -- a film -- shaping -- the time -- resin -- burning -- gel -- generating -- suppression -- effectiveness -- enough -- demonstrating -- not having -- fear -- it is .

[0072] The multilayer film for a package of this invention the ethylene system resin (A), the polypropylene regin (B), and ethylene system resin (C) which were manufactured as mentioned above next, by specific co-extrusion molding The original fabric film which consists of a layered product of /polypropylene regin (B) / ethylene system (resin C) / ethylene system resin (A) is fabricated. at least three sorts of lamination of five layers, for example, the ethylene system (resin A) / ethylene system resin, (C) -- Subsequently, it is fabricated by carrying out biaxial stretching of this film to the length and horizontal both directions. Especially a limit may not be in the sequence of a drawing, the point is sufficient as length, width, and any, and a length and horizontal simultaneous drawing is sufficient. Especially, a length and horizontal simultaneous drawing is desirable and especially tubular simultaneous biaxial stretching is desirable.

[0073] As this co-extrusion molding, the T-die fabricating method or a water cooling type inflation-molding method is applied. Namely, heating fusion of ethylene system resin (A), an above-mentioned polypropylene regin (B), and above-mentioned ethylene system resin (C) is carried out by several sets of extruders, respectively. Extruding that even the extrusion temperature of 190-210 degrees C is, for example, carrying out quenching solidification with liquefied refrigerants, such as cooling water, promptly, and considering as a tube-like original fabric from a multilayer annular die, etc. by quenching the resin by which melting extrusion was carried out by said fabricating method Usually, as compared with the air cooling inflation-molding method used well, the film which was more excellent in transparency and ductility is obtained. At the time of original fabric shaping, degree of crystallinity can be low stopped by quenching, and it raises transparency and ductility. In this invention, although an air cooling inflation-molding method is also usable, since the cooling effect is small, and the fracture at the time of a drawing may occur, sufficient caution is required. Since it is especially easy to be torn at the time of a lateral drawing, careful caution is required. What is necessary is to make cooling water with a temperature of 30 degrees C or less contact in

the case of a water cooling type inflation-molding method, and just to cool [redacted] preferably, 50 degrees C or less.

[0074] Subsequently to [2.5 to 4.5 times], biaxial stretching of the non-extended multilayer film obtained by said co-extrusion molding is preferably carried out to the length of a film, and horizontal both directions 2 to 5 times as many draw magnification as this, respectively. Since there is a possibility that there is an inclination for the reinforcement of a film to run short or for cut nature to serve as imperfection, and ductility will fall if larger than 5 times, and drawing nonuniformity may arise on fracture or a film, this draw magnification of neither of the cases is desirable under 2 double.

[0075] A longitudinal direction is made to extend by making the direction of taking over of a film, i.e., a lengthwise direction, extend, blowing air into the interior of a film and changing the path of a tube-like film to this and coincidence by heating said non-extended multilayer film as it is, for example, changing the peripheral velocity of a drawing roll in the case of tubular simultaneous biaxial stretching which is the desirable mode of this invention. Under the present circumstances, 0.9-1.5, and ** preferably made into the range of 1.1-1.3 are desirable in the ratio of lengthwise direction draw magnification / longitudinal direction draw magnification. Moreover, about bubble internal pressure, although it cannot generally say since it is dependent on the path of a bubble, it is desirable that it expresses with a gage load and takes for the range of 2-5kgG 1.5 to 7 kgG preferably. In addition, the relation of a degree type (I) exists between bubble internal pressure (mmH₂OG) and the above-mentioned gage load (kgG).

[0076]

[Equation 1]

$$\text{バブル内圧 (mmH}_2\text{OG)} = 29 \times \text{ゲージ荷重 (kgG)} + 20 \quad (\text{I})$$

[0077] When there is a possibility that the cut nature of a film may worsen [the ratio of lengthwise direction draw magnification / longitudinal direction draw magnification] less than by 0.9 and 1.5 is exceeded, there is a possibility that the balance of the film engine performance may worsen. Moreover, when drawing tension declines that bubble internal pressure is less than 1.5 kgGs, the effectiveness of a drawing decreases, there is an inclination for the reinforcement and low-temperature shrinkage characteristics of a film to come to be inferior and bubble internal pressure exceeds 7kgG(s) on the other hand, there is a possibility that drawing tension may become excessive and fracture of a film, i.e., the frequency of a blowout of a bubble, may increase, and although it does not result in fracture, a possibility that drawing nonuniformity may arise is in a film.

[0078] Although it is possible from ordinary temperature (20 degrees C) to the temperature below the melting point (T1 **) of said polypropylene regin (B), in order to improve the low-temperature shrinkage characteristics of a film and low-temperature heat-sealing nature which were obtained as drawing temperature in said tubular simultaneous biaxial-stretching processing, it is desirable that it is an elevated temperature as much as possible in the range which can perform a uniform drawing. Therefore, said drawing temperature is usually 20 degrees C or more and T1. It is 100 degrees C or more and T1 desirably below temperature low about 10 degrees C. The temperature requirement below temperature low about 20 degrees C is suitable, and it is specifically desirable that it is 100-120 degrees C preferably 100-130 degrees C. In addition, the drawing temperature said here is temperature in case the contraction stress of a film serves as max at the time of a drawing. Moreover, in order to raise the effectiveness of preventing contraction of a film with time, it is desirable to perform heat setting after a drawing. Although there is no constraint with special heat setting temperature, considering as the temperature which does not produce Siwa is desirable, and it is usually preferably suitable for it to carry [40-100-degree C / 40-70-degree C] out in 40-60 degrees C more preferably.

[0079] In the desirable mode of this invention, as mentioned above, the film which has outstanding low-temperature shrinkage characteristics and low-temperature heat-sealing nature is obtained by making bubble internal pressure into height as much as possible, and extending it at higher temperature on the occasion of said tubular simultaneous biaxial-stretching processing. Therefore, when said drawing temperature and heat setting temperature are higher than above-mentioned proper temperature There is a possibility that about [that the stability of the path of a tube worsens] and low-temperature shrinkage characteristics may fall, and when said drawing temperature is lower than above-mentioned proper temperature Said crystalline propylene-alpha olefin random copolymer which is the principal component of the polypropylene regin (B) used for an interlayer (b1), Or since it becomes difficult because of preheating imperfection to extend the resin constituent (b2) which consists of said amorphous polyolefine independent or amorphous polyolefine, and crystalline polypropylene and fracture of a film becomes easy to take place, neither of the cases is

desirable.

[0080] In addition, in this invention, the simultaneous biaxial-stretching method and serial biaxial-stretching method of a tenter method are also applicable besides the simultaneous biaxial-stretching method of said tubular method on the occasion of drawing processing of said non-extended multilayer film. In this case, what is necessary is just to select drawing temperature and heat setting temperature according to the above.

[0081] Although what is necessary is not to be limited and to just be suitably chosen by the class of packaging goods-ed, the gestalt, etc. especially about the whole multilayer film thickness for a package of this invention, generally it is preferably desirable that it is about 8-25 micrometers still more preferably about 5-30 micrometers about 5-50 micrometers. When the whole multilayer film thickness for a package is larger than 50 micrometers, the tearing strength at the time of film cutting becomes large too much, and there is a possibility of becoming unsuitable in the application of the film for a package. Moreover, when whole thickness is smaller than 5 micrometers, the nerve of a film is lost and there is a possibility that it may cease to be [that it is easy to become Siwa] suitable for the film for a package.

[0082] Moreover, what is necessary is not to be limited especially about the thickness rate of both surface layers, a glue line, and an interlayer, either, and to just be suitably determined in the range which does not spoil the property of the multilayer film for a package of this invention. That is, the thickness of both surface layers has desirable about 0.1-10 micrometers, and the thickness of a glue line has desirable about 0.5-15 micrometers. Moreover, the thickness of the interlayer who consists of the object which acquires good film shaping stability to a polypropylene regin (B) has desirable about 1-20 micrometers. For example, what is necessary is in the case of a five-layer film, just to determine by aforementioned thickness within the limits so that the thickness rate of each class may become an outer layer / glue line / interlayer / glue line / inner layer =(1/1.5/0.7/1.5/1) - (1/2/3/2/1).

[0083] The multilayer film for a package of this invention obtained as mentioned above (1) Said straight chain-like low density polyethylene (a1) manufactured using a single site catalyst as a principal component of the ethylene system resin (A) of both surface layers is used. As an interlayer's principal component Crystalline propylene-alpha olefin random-copolymer (b1) independence, Or by using said resin constituent (b2) which consists of an amorphous polyolefine independent or amorphous polyolefine, and crystalline polypropylene The degree of crystallinity of the whole film was lowered and strength and low-temperature high seal reinforcement are given for the peel strength of the laminating interface of a film, (2) Ethylene system resin of a glue line The consistency (0.910 - 0.945 g/cm³) of said straight chain-like low density polyethylene (c1) which is the principal component of (C) is slightly made higher than the consistency (0.880 - 0.910 g/cm³) of said straight chain-like low density polyethylene (a1) which is the principal component of the ethylene system resin (A) of both surface layers. In having given the microwave oven-proof property, i.e., thermal resistance, and the biaxial-stretching actuation at the time of (3) film shaping, especially tubular simultaneous biaxial-stretching actuation It has properties, such as having given low-temperature shrinkage characteristics and low-temperature heat-sealing nature, by what bubble internal pressure is made as much as possible into height (1.5-7kgG), and drawing temperature is made into height for (100-130 degrees C).

[0084] Therefore, the multilayer film for a package of this invention has physical properties which are described below. That is, the Hayes value is 1% or less preferably 1.5% or less, and it is desirable that a gross value is 140% or more preferably 130% or more. When the Hayes value of a film exceeds 1.5%, transparency falls and there is little display effectiveness of packaging goods-ed. Moreover, when the gross value of a film is less than 130%, glossiness is lost, a film front face becomes whitish, and the high-class feeling of packaging goods-ed is lost. Moreover, both the rates of a heat shrink of the lengthwise direction in the temperature of 100 degrees C and a longitudinal direction are 25% or more, and it is desirable that it is 30% or more. At the time of shrink packaging, to packaging goods-ed, the adhesion of the film after a heat shrink is bad, and less than 25% of case causes Siwa generating. Moreover, both the tearing strength of a lengthwise direction and a longitudinal direction is 2 or more kg/cm, and is 3 or more kg/cm preferably. It is not [that a film is easy to be torn on the occasion of a package with a packaging machine at the time of wearing of a film] desirable if tearing strength is less than this minimum community.

[0085] When a film with a width of face of 15mm which heat seals surface layers the seal pressure of 1kg/cm² in G, seal temperature [of 90 degrees C], and seal time amount 1 second, and is obtained is exfoliated in the direction of 180 degrees in a part for speed-of-testing/of 100mm further again, it has a desirable exfoliation resistance force 100g / that they are 120g / 15mm or more preferably 15mm or more. 100g / when smaller than 15mm, this exfoliation resistance force will worsen and will be inferior to high-speed restoration package fitness in the base seal of a tray pack package article, and the production rate of a

package article will not increase. Moreover, contraction (curling) and Siwa [redacted] rating arise at the time of heat sealing.

[0086] The multilayer film for a package of this invention is used for the food tray pack package of uncooked meat, processing meat, fishes, lunch, daily dishes, a refrigeration and frozen foods, etc., etc., and other various package applications, and is used especially suitable for an insertion mold pyro package.

[0087]

[Example] Hereafter, although an example explains the concrete mode of this invention in more detail, this invention does not receive definition at all according to these examples, unless the summary is exceeded. In addition, in the following examples, measurement of the physical-properties value of the obtained film was performed by the following approach.

[0088] (1) Transparency (Hayes)

ASTM It measured by the approach according to D1003.

[0089] (2) Glossiness (gross)

ASTM It measured by the approach according to D523 about each on a inner layer front face and the front face of an outer layer.

[0090] (3) Rate JIS of a heat shrink According to Z1703, the rate of a heat shrink in the temperature of 100 degrees C was measured about the lengthwise direction and longitudinal direction of a film, respectively.

[0091] (4) Tearing strength JIS By the approach according to K6772, it measured about the lengthwise direction and longitudinal direction of a film, respectively.

[0092] (5) It measured about the lengthwise direction and longitudinal direction of a film using the JIS No. 1 test piece using universal testing machine ABS100B by tensile strength, elongation, and elastic-modulus Shimadzu Corp., respectively. About tensile strength and elongation, it is a part for speed-of-testing/of 100mm, and carried out by part for speed-of-testing/of 5mm about the elastic modulus.

[0093] (6) After cutting off the rectangle test piece of 15mm of low-temperature heat-sealing **** and heat sealing the surface layers the seal pressure of 1kg/cm² using a heat sealer on G, the seal temperature of 90 degrees C, and the conditions for seal time amount 1 second, the exfoliation resistance force (g/15mm) when exfoliating this test piece in the direction of 180 degrees in a part for speed-of-testing/of 100mm was measured.

[0094] (7) Slipping nature ASTM After aging a film in 40-degree-C air oven for 24 hours according to D1894, the coefficient of static friction and dynamic friction coefficient of a film surface layer (outer layer) were measured.

[0095] As a resin constituent (b2) used for the interlayer as raw material resin shown in the example 1 [preparation of resin constituent (b2) used for interlayer] table 2 amorphous polyolefine (propylene butene-1 copolymer by Ube Industries, Ltd. --) Trade name: UBETAC UT2780, propylene content:65 % of the weight, butene-1 content:35 % of the weight, and consistency:0.86 g/cm³, ebullition n-heptane insoluble matter:5 % of the weight, degree of crystallinity : [6%,] crystalline polypropylene (Product made from Grand Polymer, and trade name:F -- 226 D) Consistency: 0.91 g/cm³ was mixed by 30/70 of weight ratios, and after adding the oleic amide 0.05 weight section and carrying out melting kneading for 30 minutes at the temperature of 200 degrees C to this mixture 100 weight section, the resin constituent pelletized and prepared was used.

[0096] [Manufacture of a tube-like laminating unstretched film] Next, melting extrusion was placed with the extrusion temperature of 200 degrees C upside down from the annular die for five-layer co-extrusions with a diameter [phi] of 141mm with which the ethylene system resin (A), the polypropylene regin (B), and ethylene system resin (C) which carried out melting kneading and obtained the raw material resin shown in a table 1 and a table 2 using four sets of 50mmphi extruders, respectively were connected with these extruders. Then, sliding the outside surface of the cylindrical mandrel which circulates through 20-degree C cooling water on the interior in which the extruded melting tube-like film was attached directly under the annular die By letting a cistern pass, carry out water cooling of the outside and it is taken over after cooling to a room temperature. an outer layer -- the tube-like laminating unstretched film which consists of five layers of [ethylene system resin (A)] / glue line [ethylene system resin (C)] / middle class [polypropylene regin (B)] / glue line [ethylene system resin (C)] / inner layer [ethylene system resin (A)] was obtained. This whole tube-like laminating unstretched film thickness was about 210 micrometers, and the thickness ratio of each class was about 1:1.75:2.5:1.75:1 from one surface layer. In addition, the presentation of each used raw material is shown in a table 1 and a table 2. Moreover, what was produced by carrying out dryblend at a presentation rate which shows a phenolic antioxidant and the Lynn system anti-oxidant, and straight chain-like low density polyethylene (a4) in a table 1 and a table 2 using a Henschel mixer beforehand was used for

the masterbatch (MB1) used as raw material resin of an outer layer, a inner layer, the middle class, and a glue line.

[0097]

[A table 1]

押出機	層	原 料 樹 脂	
第一押出機 (50mm φ)	外 層	エチレン系樹脂 (A)	直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 100重量部 低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a ₂) 40重量部 低密度ポリエチレン (a ₃) 10重量部 防曇剤 (d) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 0.7重量部 グリセリンモノ脂肪酸エステル 0.2重量部 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部 マスターbatch (MB ₁) 4重量部 [直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]
第二押出機 (50mm φ)	接着層 (第2、第4層)	エチレン系樹脂 (C)	直鎖状低密度ポリエチレン (c ₁) 100重量部 低密度ポリエチレン (a ₃) 10重量部 防曇剤 (d) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 0.7重量部 グリセリンモノ脂肪酸エステル 0.2重量部 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部 マスターbatch (MB ₁) 3重量部 [直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]

[0098]

[A table 2]

押出機	層	原 料 樹 脂	
第三押出機 (50mm φ)	中間層	ポリプロピレン系 樹脂 (B)	樹脂組成物 (b ₂) 100重量部 低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a ₂) 25重量部 防曇剤 (d) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 0.7重量部 グリセリンモノ脂肪酸エステル 0.2重量部 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部 マスター・パッチ (M.B.) 4重量部 [直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]
第四押出機 (50mm φ)	内 層	エチレン系樹脂 (A)	直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 100重量部 低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a ₂) 40重量部 低密度ポリエチレン (a ₃) 10重量部 防曇剤 (d) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 0.7重量部 グリセリンモノ脂肪酸エステル 0.2重量部 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部 マスター・パッチ (M.B.) 4重量部 [直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]

[0099] The following were used as a raw material shown in said table 1 and table 2.

(1) straight chain-like low-density-polyethylene (a1): -- Ube Industries, Ltd. make a line -- low density polyethylene -- UBE polyethylene SPE0540F (trade name) and 2.16; 4.0g of MI / 10 minutes, consistency; -- 0.903g/[cm]3(2) low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer (a2): -- a propylene [by Mitsui Chemicals, Inc.]-butene-1 copolymer -- 2.16; 4.0g of TAFUMA A4085 (trade name) and MI, 10 minutes, Consistency; 0.890 g/cm3, BIKATTO softening temperature;55-degree-C(3) low-density-polyethylene (a3): Ube Industries, Ltd. make High pressure process low density polyethylene, 2.16; 2.0g of 222 Ns (trade name) and UBE polyethylene FMI, 10 minutes, consistency; -- 0.922 g/cm3(4) straight-chain-like low-density-polyethylene (a4): -- Ube Industries, Ltd. make a line -- low density polyethylene -- UBE polyethylene SPE1540F (trade name) and 2.16; 4.0g of MI / 10 minutes, consistency; -- 0.915 g/cm3(5) straight-chain-like low-density-polyethylene (c1): -- Mitsui Chemicals, Inc. make a line -- low density polyethylene -- Consistency;0.920 g/cm[ULTZEX 2023L (trade name) and 2.16; 2.3g of MI / 10 minutes, and] 3(6) glycerol condensation-polymer fatty acid ester: Diglycerol laurate (Marubishi Yuka Kogyo make)

- (7) Glycerol mono-fatty acid ester : glycerol monooleate (Marubishi Yuka Kogyo make)
- (8) Polyoxyethylene alkyl ether : polyoxyethylene lauryl ether (Marubishi Yuka Kogyo make)
- (9) Phenolic antioxidant : IRUGA NOx 1076 (trade name) (Ciba-Geigy make)
- (10) The Lynn system anti-oxidant :P EPQ (trade name) (made in Clariant Japan)

[0100] Then, said unstretched film was led to tubular biaxial-stretching equipment, while heating from the outside at the annular infrared heater formed near [inlet-port] this equipment, making drawing temperature into 107 degrees C, sending application-of-pressure air into the interior of a tube-like film and adjusting bubble internal pressure (gage load) to 4.3kgG(s), 4.7 times were performed to the lengthwise direction and adjustment of the peripheral-speed ratio of a low high-speed nip roll performed the expansion drawing in the longitudinal direction by 3.8 times as many draw magnification as this. Therefore, the ratio of lengthwise direction draw magnification / longitudinal direction draw magnification was 1.24. Thus, the obtained tube-like oriented film was folded up, and it pulled out from said drawing equipment, and led to heat setting equipment further, 50-degree C hot blast was injected, and heat setting was performed for 15 seconds. The thickness of this film was 13.0 micrometers. Furthermore, the above-mentioned approach estimated the

transparency (Hayes), the glossiness (gross), the rate of a heat shrink, the tensile strength, the elongation, the elastic modulus, low-temperature heat-sealing nature, and slipping nature of this film. The result was as being shown in a table 3 and a table 4.

[0101] It replaces with the resin constituent (b2) 100 weight section used as one component of the polypropylene regin (B) which constitutes example 2 interlayer. The crystalline propylene-alpha olefin random-copolymer (b1) 100 weight section shown in following (1) was used, It replaces with the straight chain-like low-density-polyethylene (c1) 100 weight section used as one component of the ethylene system resin (C) which constitutes a glue line (the 2nd layer and the 4th layer). The straight chain-like low-density-polyethylene (c2) 100 weight section shown in following (2) was used, From one surface layer, the thickness ratio of each class in a tube-like laminating unstretched film was changed into about 1:1.75:2.5:1.75:1, and was set to about 1:1.75:0.75:1.75:1, Moreover, the thing for which the draw magnification of a lengthwise direction was changed 4.3 times from 4.7 times on the occasion of drawing processing, From 1.24 to having changed lateral draw magnification 4.0 times from 3.8 times, therefore the ratio of lengthwise direction draw magnification / longitudinal direction draw magnification having changed to 1.08 The film was fabricated completely like the example 1 except having changed drawing temperature into 107 degrees C, and having considered as 113 degrees C, and having changed bubble internal pressure (gage load) into 4.3kgG(s), and having adjusted to 2.2kgG(s). Assessment results, such as engine performance of the film, are shown in a table 3 and a table 4.

(1) Crystalline propylene-alpha olefin random copolymer (b1) : Product made from a Grand Polymer Propylene-ethylene random copolymer, PP F232DC (trade name) and consistency;0.905 g/cm³, Melt flow rate (230 degrees C, 2.16kg load); 2.7g / 10 minutes, ethylene content; -- 4.0 % of the weight, BIKATTO softening temperature;123 degree C, and a cold xylene -- amount of fusible parts (20 degrees C); 9.4-% of the weight straight-chain [(2)]-like low-density-polyethylene (c2):Dow Chemical Co. make a line -- low density polyethylene -- Dow-Jones REXX 2047AC (trade name) and 2.16; 2.3g of MI / 10 minutes, consistency;0.917 g/cm³ [0102] The resin constituent which constitutes example of comparison 1 glue line (the 2nd layer and the 4th layer) was replaced with ethylene system resin (C), and it considered as ethylene system resin (A), Moreover, the film was fabricated completely like the example 1 except having changed drawing temperature into 107 degrees C, and having considered as 96 degrees C on the occasion of drawing processing, and having changed bubble internal pressure (gage load) into 4.3kgG(s), and having adjusted to 2.5kgG(s). Assessment results, such as engine performance of the film, are shown in a table 3 and a table 4.

[0103] The exfoliation resistance forces when exfoliating a film with a width of face of 15mm which heat seals surface layers the seal pressure of 1kg/cm² in G, seal temperature [of 90 degrees C], and seal time amount 1 second, and is obtained in the direction of 180 degrees in a part for speed-of-testing/of 100mm are 0g / 15mm, and it turned out that the obtained film is a film without low-temperature heat-sealing nature so that clearly from a table 4. Since the ethylene system resin (A) which contains a low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer in a surface layer (inside, outer layer) and a glue line (the 2nd, the 4th layer) so much was used for this, the degree of crystallinity of the whole film falls too much, and it is considered to depend drawing temperature on the ability to have not held in the proper range of 100-130 degrees C as a result to which the film became soft too much.

[0104]

[A table 3]

実施例番号	測定項目											
	厚み (μm)	延伸倍率 (縦×横)	ヘイズ (%)	グロス (%)		熱収縮率(100°C) (%)		引裂強度 (kg/cm)		引張強度 (kg/cm ²)		
				内層	外層	縦	横	縦	横	縦	横	
実施例1	13	4.7×3.8	0.7	147	148	33	34	4.0	4.1	990	800	
実施例2	13	4.3×4.0	0.8	140	147	30	38	4.3	3.1	830	820	
比較例1	13	4.7×3.8	0.4	146	152	56	52	3.1	3.5	950	1100	

[0105]

[A table 4]

実 施 例 番 号	測 項 目						
	伸 び (%)		引張弾性率 (kg/cm ²)		低温ヒートシート性 剥離抵抗力 (g/15mm)	滑り性	
	縦	横	縦	横		静摩擦係数	動摩擦係数
	実施例 1	110	170	2240	1750	181	0.37
実施例 2	120	160	1990	1950	211	0.38	0.39
比較例 1	130	190	1030	890	0	0.42	0.40

[0106]

[Effect of the Invention] Both the surface layers which the multilayer film for a package of this invention becomes from the ethylene system resin which uses as a principal component the straight chain-like low density polyethylene manufactured using the single site catalyst, The resin constituent which consists of crystalline propylene-alpha olefin random-copolymer independence, an amorphous polyolefine independent or amorphous polyolefine, and crystalline polypropylene, And among the interlayers who consist of a polypropylene regin containing a low crystallinity ethylene-alpha olefin copolymer It considers as the lamination in which at least one layer of glue lines which consist of another ethylene system resin which made the subject the straight chain-like low density polyethylene of high density from the straight chain-like low density polyethylene which is the principal component of the ethylene system resin which constitutes said both surface layers was made to exist. On the occasion of drawing processing, by extending at the temperature of 100-130 degrees C desirably It is the outstanding film which it excels in low-temperature shrinkage characteristics, and it is high transparency and high gloss, and tearing strength is good, and is low-temperature high seal reinforcement, it excels also in thermal resistance further, a film melts at the time of heating by the time of heat sealing, a microwave oven, etc., and omission does not generate. Therefore, it may be used suitable for the application of an insertion mold pyro package as an object for the tray pack package of food, such as uncooked meat, processing meat, fishes, lunch, daily dishes, and refrigeration and frozen foods. The multilayer film for food packing of this invention is excellent in safety from the environmental problem etc. further again, without there being also no generating of the toxic gas at the time of incineration, and generating toxic high combustion residue, since the whole film consists of polyolefine system resin.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-162737

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/32
B65D 65/40
C08K 5/00
C08L 23/06
C08L 23/08
C08L 23/12
C08L 23/14

(21)Application number : 11-347342

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 07.12.1999

(72)Inventor : KOIZUKA AKIHISA
URAWA SHOTARO
MATSUSHITA MASAAKI

(54) MULTI-LAYER FILM FOR PACKAGING

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layer film for packaging which is excellent in low temperature shrinkability, high in transparency and glossiness, good in tear strength, high in low temperature seal strength, and excellent in heat resistance, free from melt-down when heated by a microwave oven etc., and suitable for folding type pillow packaging.

SOLUTION: A film 1.5% or below in haze, at least 130% in gloss, at least 25% in heat shrinkage ratio at 100° C in longitudinal and cross directions, and at least 100 g/15 cm in peeling resistance in specified heat seal conditions which comprises at least five layers in which, between both surface layers of a specified ethylene resin and an intermediate layer of crystalline polypropylene or a polypropylene resin containing a resin composition comprising an amorphous polyolefin of specified composition and crystalline polypropylene as main components, at least one adhesive layer comprising a specified ethylene resin different from both surface layers exists is employed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-162737

(P2001-162737A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

B 32 B 27/32
B 65 D 65/40
C 08 K 5/00
C 08 L 23/06
23/08

F I

テ-マコ-ト⁸ (参考)

B 32 B 27/32
B 65 D 65/40
C 08 K 5/00
C 08 L 23/06
23/08

E 3 E 0 8 6
D 4 F 1 0 0
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-347342

(22) 出願日 平成11年12月7日 (1999.12.7)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 鯉塚 章央

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社化学樹脂事業本部開発部

(72) 発明者 浦和 正太郎

山口県小野田市大字小野田1020番地 宇部
フィルム株式会社小野田工場

(72) 発明者 松下 正明

山口県小野田市大字小野田1020番地 宇部
フィルム株式会社小野田工場

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包装用多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、低温収縮性に優れ、高透明、高光沢であり、かつ引裂強度が良好で低温高シール強度であり、さらに耐熱性にも優れ、電子レンジによる加熱時等にフィルムの溶け落ちが発生しない、折り込み型ピロー包装に好適な包装用多層フィルムを提供する。

【解決手段】 本発明は、特定のエチレン系樹脂からなる両表面層と、結晶性ポリプロピレン単独または特定組成の非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとかなる樹脂組成物を主成分とするポリプロピレン系樹脂からなる中間層の間に、両表面層とは別の特定のエチレン系樹脂からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなり、ヘイズが1.5%以下、グロスが130%以上、100°Cにおける熱収縮率が縦、横方向共に25%以上、引裂強度が縦、横方向共に2kg/cm以上であり、さらに特定のヒートシール条件での剥離抵抗力が100g/15mm以上であるフィルムを採用することにより達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度が0.880～0.910 g/cm³でメルトインデックスが0.5～20 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を主成分とするエチレン系樹脂(A)からなる両表面層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(b1)、あるいはプロピレン成分および/またはブテン-1成分の含有率が50重量%以上の非晶性ポリオレフィンを20～100重量%と結晶性ポリプロピレンを80～0重量%含有してなる樹脂組成物(b2)を主成分とするポリプロピレン系樹脂(B)からなる中間層の間に、密度が0.910～0.945 g/cm³でメルトインデックスが0.1～10 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(c1)を主成分とするエチレン系樹脂(C)からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなる2軸延伸フィルムであって、該フィルムのヘイズ値が1.5%以下、グロス値が130%以上であり、温度100°Cにおける縦方向および横方向の熱収縮率が共に25%以上であり、縦方向および横方向の引裂強度が共に2 kg/cm以上であり、かつ、表面層同士をシール圧力1 kg/cm² G、シール温度90°Cおよびシール時間1秒でヒートシールして得られる幅15mmのフィルムを引張速度100mm/分で180度の方向に剥離したとき、剥離抵抗力が100 g/15mm以上である包装用多層フィルム。

【請求項2】 両表面層のエチレン系樹脂(A)が密度0.880～0.910 g/cm³でメルトインデックス0.5～20 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(a1)100重量部当たり密度0.870～0.905 g/cm³、メルトインデックス0.1～10 g/10分およびビカット軟化点80°C以下の低結晶性エチレン- α -オレフィン共重合体(a2)20～50重量部を含んでなる前記直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を主体とするベース樹脂(A1)100重量部に対して防曇剤0.3～5重量部および酸化防止剤0.01～0.5重量部を含有させたものであり、中間層のポリプロピレン系樹脂(B)がプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(b1)、あるいはプロピレン成分および/またはブテン-1成分の含有率が50重量%以上の非晶性ポリオレフィンを20～100重量%と結晶性ポリプロピレンを80～0重量%含有してなる樹脂組成物(b2)100重量部に対して前記低結晶性エチレン- α -オレフィン共重合体(a2)5～40重量部および防曇剤0.3～5重量部を含有させたものであり、かつ、接着層のエチレン系樹脂(C)が密度0.910～0.945 g/cm³でメルトインデックス0.1～10 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(c1)を主成分とするベース樹脂(C1)100重量部に対して防曇剤0.3～5重量部および酸化防止剤0.01～0.5重量部を含有させたものである請求項1に記載の包装用多

層フィルム。

【請求項3】 密度が0.880～0.910 g/cm³でメルトインデックスが0.5～20 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を主成分とするエチレン系樹脂(A)からなる両表面層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(b1)、あるいはプロピレン成分および/またはブテン-1成分の含有率が50重量%以上の非晶性ポリオレフィンを20～100重量%と結晶性ポリプロピレンを80～0重量%含有してなる樹脂組成物(b2)を主成分とするポリプロピレン系樹脂(B)からなる中間層の間に、密度が0.910～0.945 g/cm³でメルトインデックスが0.1～10 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(c1)を主成分とするエチレン系樹脂(C)からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層の積層体を共押出した後、急冷して原反フィルムとし、続いて該原反フィルムを縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が0.9～1.5および延伸温度が100～130°Cの条件で縦方向および横方向にそれぞれ2～5倍にチューブラー2軸延伸し、さらに40～100°Cの温度で熱固定して得られる請求項1または2に記載の包装用多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低温収縮性に優れ、高透明、高光沢であり、かつ引裂強度が良好で低温高シール強度である包装用多層フィルムに関する。本発明のフィルムは、特に折り込み型ピロー包装の用途に好適に使用され得る。

【0002】

【従来の技術】 近年、軟質フィルムの素材としては、可塑剤を含む軟質塩化ビニルフィルムが多く用いられてきた。しかし、軟質塩化ビニル樹脂は、透明性、低温収縮性等に優れているが、低温耐性が悪く、可塑剤やモノマーのブリードアウトによる毒性や転移の問題、また焼却時に塩化水素等の有害ガスを発生し、これによる酸性雨の問題等の社会的要因を抱えている。

【0003】 この軟質塩化ビニルフィルムに似た軟質フィルムとしては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、低密度ポリエチレン、アイオノマー等エチレンを主体とするものがある。これらエチレンを主体とする軟質フィルム、特に軟質低密度ポリエチレンフィルムは、防水性、防湿性が優れ、適度に柔軟で比較的透明性が良く、比較的低温からヒートシールが可能であるが、透明性、ヘイズ、グロス等の点で軟質塩化ビニルフィルムに劣る上、耐熱性や腰の強さに劣る欠点もある。

【0004】 一方、引張強度、剛性率、表面硬度、衝撃強度等の機械的特性や光沢、透明性等の光学的特性に優れ、無毒性、無臭性なので食品衛生性にも優れるポリプロピレン樹脂の軟質化が、プロピレンとエチレンとをランダムに共重合することにより融点を低下させ、十分な

機械的特性および光学的特性を維持しつつ、柔軟性を持たせるということで行われている。しかしながら、ポリプロピレン樹脂単独で軟質塩化ビニル樹脂に匹敵する柔軟性を持たせることは難しい。また、かかるポリプロピレンフィルムをヒートシールするときには、非常に高温にしなければならず、ヒートシール適正温度範囲が狭いため、自動包装機、自動製袋機等によりヒートシールする場合には厳密な温度管理が必要になる。

【0005】そこで、ポリプロピレンフィルムを基材とし、その片面ないしは両面に、より低い温度でヒートシール可能な樹脂をコーティングやラミネート、あるいは共押出すことにより積層させて低温ヒートシール性を改良することが行なわれている。例えば、低温ヒートシール性が良好で、柔軟性に富み、かつ耐熱性に優れた積層フィルムとして、プロピレンおよび／またはブテンー1成分含有率が50重量%以上の非晶質ポリオレフィン20～100重量%と結晶性ポリプロピレン80～0重量%とを含有してなる樹脂組成物からなる(A)層とエチレン系樹脂からなる(B)層とが少なくとも2層に積層され、かつ、両外面層の少なくとも1層が(B)層より構成されてなる積層フィルム(特開平6-927号公報を参照)や、プロピレンおよび／またはブテンー1成分含有率が50重量%以上の非晶質ポリオレフィン20～100重量%と結晶性ポリプロピレン80～0重量%とを含有する混合物100重量部に対してエチレン系樹脂を0.5～50重量部配合してなる樹脂組成物からなる(A)層とエチレン系樹脂からなる(B)層とが少なくとも2層に積層された積層フィルム(特開平7-276584号公報を参照)などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの積層フィルムでは、光沢、透明性等の光学的特性や低温ヒートシール性などが包装用フィルムとして未だ満足できるレベルではない。本発明は、上述したような状況に鑑み、低温収縮性に優れ、高透明、高光沢であり、かつ引裂強度が良好で低温高シール強度であり、折り込み型ピロー包装に好適な包装用多層フィルムの提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、ポリエチレン系フィルム層とポリプロピレン系フィルム層とが積層され、かつポリエチレン系フィルム層が外層とされた多層二軸延伸フィルムについて鋭意検討を重ねた結果、エチレン系樹脂からなる両表面層とポリプロピレン系樹脂からなる中間層の間に、エチレン系樹脂からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなる多層二軸延伸フィルムにおいて、両表面層のエチレン系樹脂としてメタロセン系触媒を用いて製造された特定の密度およびメルトイインデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレンを用い、そし

て、中間層のポリプロピレン系樹脂としてプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、または特定組成を有する非晶質ポリオレフィンもしくは該非晶質ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとを特定の比率で配合してなる樹脂組成物を用い、望ましくは100～130°Cの高温で延伸することによって、前記本発明の目的が達成されることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、密度が0.880～0.910 g/cm³でメルトイインデックスが0.5～2.0 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を主成分とするエチレン系樹脂(A)からなる両表面層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(b1)、あるいはプロピレン成分および／またはブテンー1成分の含有率が50重量%以上の非晶性ポリオレフィンを20～100重量%と結晶性ポリプロピレンを80～0重量%含有してなる樹脂組成物(b2)を主成分とするポリプロピレン系樹脂(B)からなる中間層の間に、密度が0.910～0.945 g/cm³でメルトイインデックスが0.1～1.0 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(c1)を主成分とするエチレン系樹脂(C)からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなる2軸延伸フィルムであって、該フィルムのヘイズ値が1.5%以下、グロス値が130%以上であり、温度100°Cにおける縦方向および横方向の熱収縮率が共に25%以上であり、縦方向および横方向の引裂強度が共に2 kg/cm以上であり、かつ、表面層同士をシール圧力1 kg/cm² G、シール温度90°Cおよびシール時間1秒でヒートシールして得られる幅15 mmのフィルムを引張速度100 mm/分で180度の方向に剥離したとき、剥離抵抗力が100 g/15 mm以上である包装用多層フィルムに存する。

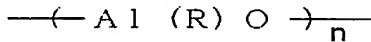
【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳しく説明する。本発明の包装用多層フィルムの両表面層を構成するエチレン系樹脂(A)は、密度が0.880～0.910 g/cm³、好ましくは0.890～0.905 g/cm³であり、190°C、2.16 kg荷重におけるメルトイインデックス(MI 2.16)が0.5～2.0 g/10分、好ましくは0.5～1.0 g/10分である直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を主成分とするものである。密度が0.880 g/cm³未満であると、フィルムの強度(特に引裂強度)不足や表面の過剰なべとつきなどが生じるようになる。また、密度が0.910 g/cm³を越えると、柔軟性、低温ヒートシール性、低温収縮性、透明性などが劣るようになる。一方、MI 2.16が0.5 g/10分未満では厚みムラが生じ易く、また延伸性に劣るようになるし、2.0 g/10分を越えると、シール部のシール強度不足やフィルムの強度不足が生じるようになり、また成形性も悪化するようになる。

【0010】ここで前記(a1)成分は、シングルサイ

ト触媒より製造され得る、短鎖分岐を有する直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体であり、上記密度およびメルトイントックスに加え、さらに下記特性 (1) 190°C、10.0 kg 荷重におけるメルトイントックス (M1 10.0) と前記M1 2.16との比 [(M1 10.0) / (M1 2.16)] が1~20、(2) 分子量分布 (Mw/Mn) が2.0~4.0、(3) ビカット軟化点が80~105°C、(4) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定される融点が1個または複数個あり、かつ1個の場合はその融点、また複数個ある場合はそれら融点の内、最高融点が100~120°Cの範囲であること、(5) 前記DSCによる測定により得られた融解曲線において、融点(吸熱メインピーク)より10°C低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の50%以下、および(6) 最高融点の結晶融解熱量 (H1) と全結晶融解熱量 (HT)との比が0<H1/HT≤0.40を有するものが好ましい。

【0011】前記(a1)成分であるエチレン- α -オレフィン共重合体は、シングルサイト触媒の存在下にエチレンと炭素数3~12の α -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。前記炭素数3~12の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1などが挙げられる。前記エチレン- α -オレフィン共重合体中の α -オレフィンから誘導される繰り返し単位は、好ましくは20モル%以下の範囲、より好ましくは0.1~1.5モル%の範囲、さらに好ましくは1~12モル%の範囲で含まれている。また、 α -オレフィンは、前記エチ



【0015】(ただし式中、Rは炭素数1~10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子および/またはRO基(Rは前記に同じ)で置換されたものを含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である。)であり、具体例として、Rがそれぞれメチル基、エチル基およびイソブチル基であるメチルアルモキサン、エチルアルモキサンおよびイソブチルエチルアルモキサンなどが挙げられる。

【0016】また、メタロセン化合物との組み合わせで用いられるイオン性化合物は、一般式、Q⁺·Y⁻で示される化合物である。ここで、Q⁺は有機化合物、有機金属化合物、あるいは無機化合物の酸化性のカチオン、またはルイス塩基とプロトンからなるブレンステッド酸であり、メタロセン配位子のアニオンと反応してメタロセンのカチオンを生成することができる。また、アニオン成分であるY⁻としては、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機燐化合物アニオン、有機砒素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられる。

レン- α -オレフィン共重合体中に単独で存在していてもよく、あるいは二種以上含まれていてもよい。

【0012】前記シングルサイト触媒としては、周期律表第1V族または第V族遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウム化合物および/またはイオン性化合物の組み合わせが用いられる。周期律表第1V族または第V族遷移金属としては、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)およびバナジウム(V)などが好ましい。そしてそのメタロセン化合物としては、ジメチルシリル(2,4-ジメチルシクロペニタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル(2,4-ジメチルシクロペニタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペニタジエニル)ハフニウムジクロライド等の珪素架橋型メタロセン化合物、エチレンビスインデニルジルコニウムジクロライド、エチレンビスインデニルハフニウムジクロライド等のインデニル系架橋型メタロセン化合物など、少なくとも1個のシクロペニタジエニル基、置換シクロペニタジエニル基、ヒドロカルビル珪素などによって架橋されたもの、さらにシクロペニタジエニル基が酸素、窒素および燐原子により架橋されたものを配位子とする公知のメタロセン化合物のいずれも使用できる。

【0013】また、メタロセン化合物との組み合わせで用いられる有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(1)

【0014】

【化1】

(1)

それらの具体例としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオンとトリフェニルカルボニウムカチオンあるいはジアルキルアミニウムカチオンとのイオン性化合物がある。

【0017】前記シングルサイト触媒によるエチレンの(共)重合方法としては、良く知られた各種の方法を探用でき、不活性ガス中での流動床式気相重合あるいは搅拌式気相重合、不活性溶媒中でのスラリー重合、モノマーを溶媒とするバルク重合などが挙げられる。

【0018】本発明において、両表面層を構成するエチレン系樹脂(A)は、前述したように、前記(a1)成分を主成分とするものであるが、具体的には、前記(a1)成分を主体とするベース樹脂(A1)100重量部に対して、防疊剤(d)を0.3~5重量部、好ましくは0.5~2重量部、および酸化防止剤(e)を0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.2重量部含有させたものが好ましい。ここで、前記(a1)成分を主体とするベース樹脂(A1)とは、前記(a1)成分100重量部当たり、低結晶性エチレン- α -オレフィン

共重合体 (a₂) を 20~50 重量部、好ましくは 30~45 重量部、低密度ポリエチレン (a₃) を 3~20 重量部、好ましくは 5~15 重量部および必要に応じて直鎖状低密度ポリエチレン (a₄) を 1~5 重量部、好ましくは 2~4 重量部含有させたものが好ましい。

【0019】前記 (a₂) 成分としては、密度が 0.870~0.905 g/cm³、好ましくは 0.880~0.900 g/cm³、190°C、2.16 kg 荷重におけるメルトインデックス (M I 2.16) が 0.1~1.0 g/10 分、好ましくは 0.2~6 g/10 分、ビカッタ軟化点が通常 80°C 以下、好ましくは 75°C 以下、より好ましくは 70°C 以下、さらに好ましくは 60°C 以下、および結晶化度 (X 線法) が 5~40%、好ましくは 5~30% の特性を有する、エチレンと炭素数 3~12 の α-オレフィンとのランダム共重合体が好適に使用される。

【0020】上記エチレンと共に重合される炭素数 3~12 の α-オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1 あるいはこれらの混合物が挙げられるが、特に炭素数 3~5 の α-オレフィン、とりわけブテン-1 が好ましい。

【0021】前記 (a₂) 成分として、例えば三井化学(株) 製のタフマー A 4085、タフマー A 1575 等の商品名で市販されているものを例示できる。また、その製造法は、三塩化バナジル、モノエトキシ二塩化バナジル、トリエトキシバナジル、バナジウムオキシジアセチルアセトネート、バナジウムトリアセチルアセトネート等のバナジウム化合物と、実験式、R'_mA₁X_{3-m} (ただし、R' はアルキル基のような炭化水素基であり、X は水素、塩素または炭素数 2~4 のアルコキシ基であり、0 < m ≤ 3 である。) で示される有機アルミニウム化合物からなる触媒を用い、エチレンと上述の炭素数 3~12 の α-オレフィンを溶媒の存在下に共重合させる方法が好適であるが、これに限定されるものではない。

【0022】前記 (a₂) 成分において、密度が 0.870 g/cm³ 未満のものではフィルムの機械的強度やヒートシール強度が低下し、かつ表面にべとつきが生じプロッキングを起こし易いし、0.905 g/cm³ を越えると、低温ヒートシール性の向上効果が十分に発揮されないおそれがある。また、メルトインデックス (M I 2.16) が 0.1 g/10 分未満のものでは、低温ヒートシール性の改良効果が十分に発揮されないし、10 g/10 分を越えると、フィルムのプロッキング性が悪くなり、かつ機械的強度が低下する傾向がある。さらに、結晶化度が 5% 未満のものは、表面にべとつきが生じ、フィルムが耐プロッキングを起こし易くなるし、40% を越えるものでは、低温ヒートシール性の向上効果が十

分に発揮されず、望ましくない。

【0023】本発明の両表面層を構成するエチレン系樹脂 (A) において、前記 (a₂) 成分である低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体の配合量が前記 (a₁) 成分 100 重量部当たり 20 重量部より少ないと、低温ヒートシール性が十分に付与されなかつたり、透明性が低下したりするおそれがあるので望ましくない。逆に 50 重量部より多いと、ヒートシール層としての表面層の機械的強度が低下したり、フィルムのプロッキングが激しくなったり、さらにはフィルム同士あるいは金属との滑り性が悪くなったりするなどの問題が発生するおそれがあり、望ましくない。

【0024】また、前記 (a₃) 成分である低密度ポリエチレンとしては、特に制限はないが、(1) 密度が 0.900~0.940 g/cm³ 好ましくは 0.920~0.930 g/cm³、(2) 190°C、2.16 kg 荷重におけるメルトインデックス (M I 2.16) が 0.5~5.0 g/10 分、好ましくは 1~10 g/10 分、より好ましくは 1~5 g/10 分、(3) 結晶化度 (X 線法) が 40~70%、および (4) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定される融点 (融解曲線における吸熱メインピーク) が 100~120°C の特性を有する高圧法低密度ポリエチレンが好適である。この高圧法低密度ポリエチレンは、エチレン単独またはエチレンと他の共重合成分を重合圧力 1000~4000 kg/cm²、温度 230~360°C の条件下に、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下、管状反応器または槽型反応器内で、ラジカル重合することにより製造され得るが、これに限定されるものではない。

【0025】上記他の共重合成分としては、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1 等の炭素数 3~8 の α-オレフィンや、ビニルアセテート、エチルアクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレートなどが挙げられる。これら他の共重合成分の含有量は、α-オレフィンの場合 5~30 モル%、ビニルアセテートの場合 30 モル% 以下であることが好ましい。

【0026】前記 (a₃) 成分として具体的には、エチレン単独重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体およびエチレン・ブテン-1 共重合体などが挙げられる。これらの中でもエチレン単独重合体が好ましい。

【0027】本発明において、前記 (a₃) 成分は、防曇剤 (d) がエチレン系樹脂 (A) 中に均一に混合分散するように、該防曇剤 (d) とのマスター・バッチとして使用するものである。したがって、前記 (a₃) 成分が

前記(a1)成分100重量部に対して3重量部より少ない場合、防曇性効果が十分に発揮されないおそれがある。一方、前記(a3)成分が前記(a1)成分100重量部に対して20重量部より多いと、フィルムの機械的強度、特に衝撃強度や引裂強度が低下する傾向がある。

【0028】さらに、本発明の包装用多層フィルムの両表面層に必要に応じて使用される前記(a4)成分は、シングルサイト触媒の存在下に、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1等、炭素数3~12のα-オレフィンの1種または2種以上とを前述した公知の方法で共重合することより製造され得る、短鎖分岐を有する直鎖状エチレン-α-オレフィン共重合体であって、(1)該共重合体中の炭素数3~12のα-オレフィン含有量が好ましくは20モル%以下、より好ましくは0.1~15モル%、さらに好ましくは1~12モル%、(2)密度が0.890~0.925g/cm³、好ましくは0.910~0.920g/cm³、(3)190°C、2.16kg荷重におけるメルトイインデックス(MI 2.16)が0.5~2.0g/10分、好ましくは0.5~1.0g/10分、(4)190°C、10.0kg荷重におけるメルトイインデックス(MI 10.0)と前記MI 2.16との比[(MI 10.0)/(MI 2.16)]が1~2.0、(5)分子量分布(M_w/M_n)が2.0~4.0、(6)ビカット軟化点が80~105°C、(7)示差走査型熱量計(DSC)により測定される融点が複数個あり、かつ複数個ある融点の内、最高融点が100~120°Cの範囲であること、(8)前記DSCによる測定により得られた融解曲線において、融点(吸熱メインピーク)より10°C低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の50%以下、および(9)最高融点の結晶融解熱量(H₁)と全結晶融解熱量(H_T)との比が0<H₁/H_T≤0.40の特性を有するものが好ましい。なお、前記シングルサイト触媒としては、前述の(a1)成分の場合と同様のものが使用され得る。

【0029】両表面層を構成するエチレン系樹脂(A)において、前記(a4)成分は必須成分ではないが、エチレン系樹脂(A)全体の密度調整剤としての役目を持つほか、酸化防止剤(e)がエチレン系樹脂(A)中に均一に混合分散するように、該酸化防止剤(e)とのマスター・バッチとして使用するものである。したがって、その配合量が前記(a1)成分100重量部当たり1重量部より少ないと、成形時の樹脂焼けやジェル発生の抑制効果が十分に発揮されないおそれがあるし、前記(a1)成分100重量部当たり5重量部より多いと、フィルムの発色または臭いの原因になる場合があり、いずれの場合も望ましくない。

【0030】一方、両表面層を構成する前記エチレン系樹脂(A)に添加される防曇剤(d)は、グリセリン縮

合重合体脂肪酸エステル、グリセリンモノ脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物である。(d)成分の一成分であるグリセリン縮合重合体脂肪酸エステルは、グリセリン縮合重合体の水酸基のうち、少なくとも1個を炭素数8~22の高級脂肪酸等の脂肪酸でエステル化して得られる化合物である。ここでグリセリン縮合重合体は、重合度が通常2~10、好ましくは2~6の縮合重合体である。グリセリン縮合重合体の水酸基のうち、エステル化された水酸基の数は1個以上であり、好ましくは1個以上かつ水酸基の数の70%以上である。前記高級脂肪酸は炭素数8~22の脂肪酸であれば、飽和でも不飽和でもよく、通常炭素数10~18の脂肪酸であることが好ましい。

【0031】前記グリセリン縮合重合体脂肪酸エステルとしては、例えば、ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノパルミテート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンジラウレート、トリグリセリンモノオレエートなどを挙げることができる。特にジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノオレエートが好ましい。このグリセリン縮合重合体脂肪酸エステルの配合量は、前記(a1)成分を主体とするベース樹脂(A1)100重量部に対して0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部である。配合量が0.1重量部より少ないと、フィルムに蒸気が付着しても曇らないという防曇性効果が十分でない。配合量が3重量部を越えると、防曇剤の各成分間のバランスがくずれるので好ましくない。

【0032】前記(d)成分のもう一つの成分であるグリセリンモノ脂肪酸エステルとしては、例えば、グリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレートなどを挙げることができる。特にグリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレートが好ましい。グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量は、前記(a1)成分を主体とするベース樹脂(A1)100重量部に対して0.05~3重量部、好ましくは0.1~2重量部である。配合量が0.05重量部より少ないと、フィルムへの防曇性付与効果が十分でなく、また、3重量部を越えると得られるフィルムにべとつきや著しい滑りが生じ、作業性を低下させるおそれがある。

【0033】前記(d)成分のもう一つ別の成分であるポリオキシエチレンアルキルエーテルは、エチレングリコールの縮合重合体の末端水酸基が炭素数8~22の高級アルコールでエーテル化された化合物である。ここで、エチレングリコールの縮合重合体は、重合度が通常2~10、好ましくは2~6の縮合重合体である。高級アルコールは炭素数8~22のアルコールであれば、飽和でも不飽和でもよく、通常炭素数10~18のアルコールであることが好ましい。特にラウリルアルコールが好ましい。前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの配合量は、前記(a1)成分を主体とするベース樹脂

(A1) 100重量部に対して0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部である。配合量が0.05重量部より少ないと、十分な防曇性付与効果が得られない。また、2重量部を越えると、防曇剤の各成分間のバランスがくずれるので好ましくない。

【0034】さらに、前記防曇剤(d)の配合量が前記(a1)成分を主体とするベース樹脂(A1)100重量部に対して0.3重量部より少ないと、防曇性に劣ったものとなるおそれがある。一方、5重量部より多くなると、フィルム表面がべとついたり、耐ブロッキング性に劣ったり、またシール強度の低いフィルムとなるおそれがある。さらには、フィルム成形時に冷却水に防曇剤が溶け込み、泡の発生や水質の悪化等、冷却水汚染の問題が生じるおそれもある。

【0035】また、本発明の多層包装用フィルムの両表面層を構成する前記エチレン系樹脂(A)には、酸化防止剤(e)を添加することが好ましい。前記酸化防止剤(e)としては、フェノール系やリン系のものを好ましく挙げができるが、特にこれらの併用が好ましい。フェノール系酸化防止剤としては、例えば、6-t-ブチル-3-メチルフェニール誘導体、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、4,4-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、アルキル化ビスフェノール、スチレン化フェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ステアリル-β(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオノンと3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミック酸とのトリエステル、1,6-ヘキサンジオ

ールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナムアミド)、トリエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン]、トリス[β-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル-オキシエチル]イソシアヌレートなどが挙げられる。これらフェノール系酸化防止剤は分子量が500以上、好ましくは690以上の化合物である。

【0036】前記リン系酸化防止剤としては、例えば、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ジ(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス-(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト亜リン酸ソーダ、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。

【0037】前記(e)成分の添加量が前記直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を主体とするベース樹脂(A1)100重量部に対して0.01重量部未満であると、前記エチレン系樹脂(A)の酸化防止効果が小さくなり、成形時に樹脂焼けが起こり、フィルムにジェルの発生が多くなる傾向がある。また、0.5重量部を越えると、得られるフィルムが発色したり、臭いの原因となるばかりでなく、酸化防止剤が経時にブリードアウトしてフィルム外観を損ねるおそれがある。

【0038】次に、本発明の包装用多層フィルムの中間層を構成するポリプロピレン系樹脂(B)について述べる。このポリプロピレン系樹脂(B)は、プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(b1)、または特定の非晶性ポリオレフィン20~100重量%と結晶性ポリプロピレン80~0重量%とからなる樹脂組成物(b2)と、前記低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体(a2)とを含有するものである。具体的には、前記(b1)成分または(b2)成分100重量部に対して、前記(a2)成分を5~40重量部、好ましくは10~30重量部と、前記防曇剤(d)を0.3~5重量部、好ましくは0.5~2重量部含有させたものが好ましい。前記(a2)成分は、防曇剤(d)がポリプロピレン系樹脂(B)中に均一に混合分散するように、該防曇剤(d)とのマスター-バッチのベース樹脂としても使用するものである。したがって、前記(a2)成分の含有

量が前記(b1)成分または(b2)成分100重量部に対して5重量部未満のものでは、フィルムの柔軟性、衝撃強度、透明性、成形性および両表面層を構成するエチレン系樹脂(A)や接着層を構成するエチレン系樹脂(C)との層間接着力などが劣ってくるほか、引裂強度や防疊性の向上効果が十分に発揮されないおそれがあり、望ましくない。また逆に、前記(a2)成分の含有量が前記(b1)成分または(b2)成分100重量部に対して40重量部を越えると、フィルムの耐熱性、延伸性が低下するおそれがあり、望ましくない。一方、前記(d)成分の配合量が前記(b1)成分または(b2)成分100重量部に対して0.3重量部より少ないと、フィルムが防疊性に劣ったものとなるおそれがあり、5重量部より多くなると、フィルム表面がべとついたり、耐ブロッキング性に劣ったりするおそれがある。

【0039】本発明において、前記(b1)成分は結晶性のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体である。その特性としては特に制限されるものではないが、(1)密度が0.880～0.910 g/cm³、(2)ASTM D1238に準じ、230°C、2.16 kgの荷重下で測定されるメルトフローレートが0.1～30 g/10分、好ましくは0.3～20 g/10分、(3)コモノマー成分としての α -オレフィン含有量が30重量%以下、好ましくは1～25重量%、さらに好ましくは1～15重量%、(4)ビカット軟化点が130°C以下、好ましくは125°C以下、および(5)冷キシレン可溶部量が15重量%以下、好ましくは13重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下であることが好ましい。上記ビカット軟化点が130°Cを越えると、得られるフィルムの低温ヒートシール性が悪くなるおそれがある。また、冷キシレン可溶部量は、ポリマー試料5 gをキシレン500 mlに溶解し、次いで室温まで徐冷し、さらに20°Cのバス中に4時間放置後、濾過して得られた濾液を濃縮、乾固、乾燥して秤量することにより求められるものであるが、この値が15重量%を越えると、得られるフィルムが耐ブロッキング性に劣ったものとなるおそれがあるし、溶媒抽出量も多くなり好ましくない。

【0040】前記コモノマー成分としての α -オレフィンとしては、プロピレンを除く、炭素数2以上、好ましくは2～8の α -オレフィン、例えば、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の単独あるいは二種以上の併用系が挙げられる。これら α -オレフィンの中でもエチレンおよびブテン-1が好ましい。

【0041】前記(b1)成分の製造は、特に制限されるものではなく、公知の方法で製造され得る。例えば、公知の α -オレフィンの立体規則性重合用触媒である、いわゆるチーグラー・ナッタ触媒、すなわち、周期律表第IV～VIII族遷移金属化合物(例えば、チタン、

バナジウム等のハロゲン化合物)と、周期律表第I～III族典型金属の有機化合物(例えば、トリエチアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等の有機アルミニウム化合物)と、好ましくは第3成分としての電子供与性化合物(例えば、エステル類、チオエステル類、アミン類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸アミド類、有機珪素化合物等)とからなる触媒系など公知の触媒系を用い、水素の存在下または水素の不存在下に、溶液重合法、スラリー重合法、気相重合法等によって、プロピレンと前記のプロピレンを除く炭素数2以上の α -オレフィンとを重合することにより製造することができる。

【0042】また、本発明において、前記(b2)成分の一つの構成成分である特定の非晶性ポリオレフィンは、プロピレン成分および/またはブテン-1成分の含有率が50重量%以上である非晶質のオレフィンポリマーであればよい。例えば、非晶性のポリプロピレンやポリブテン-1あるいはプロピレンやブテン-1とこれらを除く炭素数2～8の α -オレフィンとの共重合体を用いることができる。上記プロピレンおよびブテン-1を除く、炭素数2～8の α -オレフィンとしては、前述の如く、エチレン、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1およびオクテン-1などが挙げられる。これらの α -オレフィンは、一種類または二種類以上を適宜組み合わせて用いることができる。非晶性ポリオレフィン中のプロピレン成分および/またはブテン-1成分含有率が50重量%未満の場合、フィルム層を形成することが難しくなり、また、機械的強度や耐熱性が低下するようになるので望ましくない。

【0043】前記非晶性ポリオレフィンは、沸騰n-ヘプタン不溶分、すなわち、沸騰n-ヘプタンによるソックスレー抽出不溶分の量が60重量%以下、好ましくは50重量%以下のものが好ましい。沸騰n-ヘプタン不溶分が60重量%より多くなると、非晶質部分の比率が少なくなり、フィルムの柔軟性や均一な延伸性が低下するようになる。なお、沸騰n-ヘプタン不溶分の割合は、二重管式ソックスレー抽出器を用い、測定する非晶性ポリオレフィンの重量に対し、50～200倍量のn-ヘプタンを使用して、数時間(通常、5～24時間)沸騰還流させ、沸騰n-ヘプタン抽出前後の測定試料の重量比から算出されるものである。また、前記非晶性ポリオレフィンとしては、好ましくは数平均分子量(M_n)が1,000～200,000、さらに好ましくは1,500～100,000であることが好ましい。数平均分子量(M_n)が200,000を越えると、フィルム成形が難しく、1,000未満では機械的強度が低下するようになる。

【0044】また、本発明の特定の非晶性ポリオレフィンは、実質的に非晶性と同様の挙動を示すポリオレフィ

ンであり、結晶化度が30%以下、通常、0.1~20%の低結晶性ポリオレフィンを意味し、密度は0.885 g/cm³以下、通常、0.855~0.885 g/cm³である。なお、ここにいう結晶化度とは、JIS K 7112の密度勾配管法で測定した密度を基に、ポリプロピレンの100%結晶の密度を0.936 g/cm³、非晶の密度を0.855 g/cm³として計算された値である。そして、この密度測定に使用するサンプルは、非晶性ポリオレフィンのペレットをテフロンコートした金属板の間に挟み、190°Cで加熱圧縮してシート化した後、23°Cで放冷して作製されるものである。

【0045】さらに、本発明の特定の非晶性ポリオレフィンは、結晶融解熱量が所定以下であることが好ましい。すなわち、非晶性ポリオレフィンがプロピレン・ブテンー1共重合体の場合には、結晶融解熱量が10 J·u l·e/g未満であることが好ましく、非晶性ポリオレフィンがプロピレン・エチレン共重合体の場合には、結晶融解熱量が20 J·u l·e/g未満であることが好ましい。なお、結晶融解熱量は、示差走査型熱量計(DSC)による重合体の完全溶融状態の比熱曲線を低温側に直接外挿して得られる直線をベースラインとして計算される値である。その測定は、DSCとして、(株)島津製作所製:DSC-50を用い、サンプル量を約10mg、測定雰囲気を窒素雰囲気とし、熱量標準としてインジウムを使用して行なうものである。また、加熱プログラムとしては、サンプルを50°C/分の昇温速度で210°Cまで昇温しこの温度で5分間放置後、100°C/分の降温速度で-42°Cまで冷却し-42°Cで5分間放置し、さらにその後20°C/分の昇温速度で-40°Cから200°Cまで測定を行なえばよい。

【0046】前記非晶性ポリオレフィンの具体例としては、上述したプロピレン成分および/またはブテンー1成分含有率等所定の特性を有するプロピレン単独重合体、ブテンー1単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテンー1共重合体、プロピレン・ブテンー1・エチレンの3元共重合体、プロピレン・ヘキセンー1・オクテンー1の3元共重合体、プロピレン・ヘキセンー1・4-メチルペンテナー1の3元共重合体、ブテンー1・エチレン共重合体、ブテンー1・ヘキセンー1・オクテンー1の3元共重合体、ブテンー1・ヘキセンー1・4-メチルペンテナー1の3元共重合体等が挙げられる。非晶性ポリオレフィンがプロピレン・エチレン共重合体の場合、エチレン成分含有量が0.01~30重量%、好ましくは1~20重量%のものが望ましい。エチレン成分含有量が30重量%より多くなると、得られるフィルムの機械的強度が低下するようになる。本発明において、非晶性ポリオレフィンは、上記の1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0047】本発明で使用される非晶性ポリプロピレン

としては、結晶性ポリプロピレン製造時に副生するアタクチックポリプロピレンを用いてもよいし、原料から目的生産して用いてもよい。また、本発明で使用される、プロピレンおよび/またはブテンー1とこれらを除く炭素数2~8のα-オレフィンとの共重合体としては、所定のプロピレン成分および/またはブテンー1成分を含有するように原料から目的生産して用いることができる。目的生産する場合、プロピレンおよび/またはブテンー1と必要に応じて共重合成分のα-オレフィンとかなる原料モノマーを、公知の重合触媒、例えば、塩化マグネシウムに担持したチタン担持型触媒とトリエチルアルミニウムからなる触媒系を用いて、水素の存在下または水素の不存在下に、(共)重合させることにより製造することができる。本発明では、供給の安定性および品質の安定性の観点から、目的生産された所定の特性を有する非晶性ポリオレフィンを使用するのが好ましい。また、本発明と同等の組成、特性を有する市販品があれば、適宜市販品を選択して使用することもできる。

【0048】一方、本発明で使用される非晶性プロピレン・ブテンー1共重合体や非晶性プロピレン・ブテンー1・エチレン3元共重合体としては、プロピレンが主成分の共重合体とブテンー1が主成分の共重合体とがある。これら共重合体は、主成分が50重量%以上、残りの成分が50重量%未満、好ましくは1~45重量%、さらに好ましくは5~44重量%であることが望ましい。これらプロピレン・ブテンー1共重合体は、いずれも引張伸び、反撥弾性率および凝集力が大きいことから、本発明の非晶性ポリオレフィンとして好適に用いることができる。具体的には、例えば、米国ハンツマン(Hunts Man)社のレクスタック(REXTAC)、宇部興産(株)のウベタック(UBETAC)等の市販品を用いることができる。

【0049】本発明において、前記(b2)成分の構成成分として必要に応じて使用されるもう一方の成分である結晶性ポリプロピレンは、大部分が沸騰n-ヘプタン不溶性のアイソタクチック構造のポリプロピレンであり、押出成形用、射出成形用、ブロー成形用として市販されている結晶性ポリプロピレンが使用され得る。この結晶性ポリプロピレンは、プロピレン単独重合体でもよく、また、前記(b1)成分を含む、プロピレンと他のα-オレフィンとかなる共重合体でもよい。通常、密度が0.890 g/cm³以上のものが好ましい。

【0050】プロピレンとの共重合に用いられるα-オレフィンとしては、前述した如く、プロピレンを除く、炭素数2~8のα-オレフィン、例えば、エチレン、ブテンー1、ペンテナー1、4-メチルペンテナー1、ヘキセンー1、ヘブテンー1、オクテンー1等が挙げられる。これらの中でも、特にエチレンおよびブテンー1が好ましい。

【0051】前記結晶性ポリプロピレンの具体例として

は、プロピレン単独重合体、エチレン成分を30重量%以下、好ましくは1~25重量%含有するプロピレン・エチレンのランダム共重合体またはブロック共重合体、ブテン-1を20重量%以下含有するプロピレン・ブテン-1のランダム共重合体またはブロック共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1の三元ランダム共重合体または三元ブロック共重合体などが挙げられる。これらの中、エチレンまたはブテン-1とプロピレンとの共重合体が特に好ましい。前記結晶性ポリプロピレンは、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0052】前記結晶性ポリプロピレンは、市販品を用いてもよいし、また、製造して用いてもよい。該結晶性ポリプロピレンの製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の結晶性ポリプロピレンの製造方法で製造することができる。例えば、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子および電子供与性化合物（例えば、エステル類、チオエステル類、アミン類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸アミド類、有機珪素化合物等の酸素、窒素、焼、イオウ、珪素などを含有する有機化合物）からなる固体触媒成分、有機アルミニウム化合物（トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド等）、アルコキシ基含有芳香族化合物（m-メトキシトルエン、o-メトキシフェノール等のモノアルコキシ芳香族化合物、o-ジメトキシベンゼン、m-ジメトキシベンゼン等のジアルコキシ芳香族化合物、1, 3, 5-トリメトキシベンゼン等のトリアルコキシ芳香族化合物等）と、必要に応じて電子供与性化合物を加えた触媒系を用い、気相一段重合法、スラリー一段重合法、気相多段重合法、スラリー多段重合法などの方法によって、プロピレン単独またはプロピレンと前記プロピレンを除く、炭素数2~8のα-オレフィンとを重合することにより製造される。

【0053】また、前記の非晶性ポリオレフィンおよび必要に応じて使用される結晶性ポリプロピレンは、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸および/またはそれらのエステル、酸無水物、金属塩等の誘導体、不飽和物のアミド、アミノ化合物、グリシルメタアクリレート、ヒドロキシメタアクリレート等を用いて、二軸混練機などを用いた公知の方法により変性されたものも使用することができる。これら変性されたものでは、無水マレイン酸、無水イタコン酸により変性されたものが好適であり、無水マレイン酸により変性されたものがより好適である。

【0054】本発明において、樹脂組成物（b₂）は、前述したように、上述の非晶性ポリオレフィン単独または上述の非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなり、非晶性ポリオレフィンの割合は、20~1

00重量%、好ましくは25~90重量%であり、結晶性ポリプロピレンの割合は、80~0重量%、好ましくは75~10重量%である。非晶性ポリオレフィンの割合が20重量%未満になると、柔軟性や均一な延伸性を得ることが困難になるおそれがある。非晶性ポリオレフィンは、得られる多層フィルムの柔軟性付与や延伸の均一性に寄与し、結晶性ポリプロピレンは、得られる多層フィルムの耐熱性や引張弾性率等の機械的強度を高めることに寄与する。

【0055】また本発明において、前記非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンからなる樹脂組成物（b₂）の調製方法は、特に制限されるものでなく、公知のポリプロピレン組成物の製法で慣用されている方法、例えば、ニーダー、バンパリーミキサー、ロール等の混練機、一軸または二軸押出機等を用い、加熱溶融混練する方法で行なうことができる。

【0056】本発明の中間層を構成するポリプロピレン系樹脂（B）は、前記プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体（b₁）または前記樹脂組成物（b₂）、前記低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体（a₂）および前記防疊剤（d）を前述したような割合で含むものであるが、これらの他に必要に応じて前記（b₁）成分または前記（b₂）成分100重量部に対して前記酸化防止剤（e）を0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.2重量部含有させても構わない。この場合、該（e）成分が前記ポリプロピレン系樹脂（B）中に均一に混合分散するように、前記（a₂）成分、低密度ポリエチレン（a₃）もしくは直鎖状低密度ポリエチレン（a₄）を該（e）成分とのマスター・バッチのベース樹脂として使用することを妨げない。なお、前記（a₂）成分、（a₃）成分もしくは（a₄）成分の使用量は、マスター・バッチ中の前記（e）成分の含有量が3~10重量%、好ましくは3~8重量%となるような量であればよい。

【0057】ところで、本発明の包装用多層フィルムは、前記表面層と前記中間層との間に接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなる層構成を有する。例えば表面層（外層）/接着層/中間層/接着層/表面層（内層）の5層からなっている。

【0058】かかる接着層を構成するエチレン系樹脂（C）は、密度が0.910~0.945 g/cm³、好ましくは0.915~0.940 g/cm³であり、190°C、2.16 kg荷重におけるメルトイントンデックス（M12.16）が0.1~1.0 g/10分、好ましくは0.5~5 g/10分である直鎖状低密度ポリエチレン（c₁）を主成分とするものである。

【0059】前記（c₁）成分の密度が0.910 g/cm³未満の場合は、得られるフィルムの剛性が小さく、かつ腰が柔らかくなる他、耐熱性も低下するので好ましくない。一方、0.945 g/cm³を越えると、

得られるフィルムの機械的強度、特に衝撃強度が低下するばかりか、延伸性が悪くなり透明性に劣るものとなるおそれがあり好ましくない。また、前記(c1)成分のM12.16が0.1g/10分より小さいものでは、溶融粘度が高くて成形性に劣るので好ましくないし、10g/10分を越えるものでは、溶融粘度が低すぎて成形性に劣る上に、得られるフィルムの機械的強度が低下するので好ましくない。

【0060】ここで前記(c1)成分は、直鎖状の主鎖に適當数の短鎖分岐を導入させたエチレン- α -オレフィン共重合体であり、公知の方法、すなわち、主触媒としての遷移金属化合物(チタン、バナジウム等の化合物)、助触媒としての有機金属化合物(例えば、有機アルミニウム化合物)および担体(例えば、珪素、チタン、マグネシウム等の酸化物)からなるチーグラー触媒やクロム系触媒の存在下で、エチレンと α -オレフィンを中圧もしくは低圧下、または場合によっては高圧下で、重合させて得られる。重合は、スラリー重合、気相重合、高温溶解重合などの種々の方法において行われる。

【0061】前記エチレンと共に重合される α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、オクタデセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4、4-ジメチルペンテン-1などの炭素数3~20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物が挙げられるが、これらの中でも炭素数3~12の α -オレフィンが好ましい。これら共重合体中の α -オレフィン含有量は、好ましくは20モル%以下、より好ましくは3~15モル%である。

【0062】本発明においては、前記(c1)成分として、前述した範囲の密度およびメルトイントексを有する他、さらに下記特性(1)結晶化度(X線法)が40~80%、(2)示差走査型熱量計(DSC)により測定される融点が複数個あり、かつ複数個ある融点の内、最高融点が120~128°Cの範囲であること、および(3)最高融点の結晶融解熱量(H1)と全結晶融解熱量(HT)との比が0<H1/HT≤0.40を有するものがより好適に使用される。具体的には、ウルトゼックス、ネオゼックス(三井化学(株)製)、ダウレックス(ダウケミカル社製)、NUC-ポリエチレン-L、タフセン(日本ユニカ(株)製)等の市販品が挙げられる。

【0063】本発明において、接着層を構成するエチレン系樹脂(C)は、前述したように、前記(c1)成分を主成分とするものであるが、具体的には、前記(c1)成分を主成分とするベース樹脂(C1)100重量部に対して、防曇剤(d)を0.3~5重量部、好ましくは0.5~2重量部、および酸化防止剤(e)を

0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.2重量部含有させたものが好ましい。ここで、前記

(c1)成分を主成分とするベース樹脂(C1)とは、前記(c1)成分100重量部当たり、低密度ポリエチレン(a3)を3~20重量部、好ましくは5~15重量部、および必要に応じて直鎖状低密度ポリエチレン(a4)を1~5重量部、好ましくは2~4重量部含有させたものが好ましい。

【0064】本発明の接着層を構成するエチレン系樹脂(C)において、前記(a3)成分は、両表面層の場合と同様、防曇剤(d)がエチレン系樹脂(C)中に均一に混合分散するように、該防曇剤(d)とのマスター・バッチのベース樹脂として使用するものである。したがって、前記(a3)成分が前記(c1)成分100重量部に対して3重量部より少ないと、防曇性効果が十分に発揮されないおそれがある。逆に、前記(a3)成分が前記(c1)成分100重量部に対して20重量部より多いと、フィルムの機械的強度、特に衝撃強度や引裂強度が低下したり、熱収縮応力が高くなつて、シュリンク包装時に、フィルムが破れたり、内部歪みの発生によりカールやしわが発生して外観不良となつたり、また緊縛力が強すぎて被包装物が変形したりする傾向があり望ましくない。

【0065】また本発明において、前記(a4)成分は、両表面層の場合と同様、接着層を構成する前記エチレン系樹脂(C)全体の密度調整剤としての役目を持つほか、前記酸化防止剤(e)が前記エチレン系樹脂(C)中に均一に混合分散するように、該酸化防止剤(e)とのマスター・バッチとして使用するものである。したがって、その配合量が前記(c1)成分100重量部当たり1重量部より少ないと、剛性が小さく腰の柔らかいフィルムとなつたり、また成形時の樹脂焼けやジエル発生の抑止効果が十分に発揮されないおそれがある。一方、前記(c1)成分100重量部当たり5重量部より多いと、フィルムの機械的強度(特に衝撃強度)、低温収縮性、透明性等が低下する傾向がある。

【0066】さらに本発明の接着層を構成するエチレン系樹脂(C)において、前記防曇剤(d)の配合量が前記(c1)成分を主成分とするベース樹脂(C1)100重量部に対して0.3重量部より少ないと、防曇性に劣ったものとなるおそれがあり、5重量部より多くなると、フィルム表面がべとついたり、耐ブロッキング性に劣つたり、フィルム同士あるいは金属との滑り性が悪くなつたりするようになるおそれがある。また、フィルム成形時に冷却水に防曇剤が溶け込み、泡の発生や水質の悪化等、冷却水汚染の問題が生じるおそれもある。また、前記酸化防止剤(e)の添加量が前記直鎖状低密度ポリエチレン(c1)を主成分とするベース樹脂(C1)100重量部に対して0.01重量部未満であると、前記エチレン系樹脂(C)の酸化防止効果が小さくなり、

成形時に樹脂焼けが起こり、フィルムにジェルの発生が多くなる傾向があるし、0.5重量部を越えると、得られるフィルムが発色したり、臭いの原因となるばかりでなく、前記酸化防止剤(e)が経時にブリードアウトしてフィルム外観を損ねるおそれがある。

【0067】本発明では、フィルムの滑り性を改良する目的で、前記表面層に使用する前記エチレン系樹脂

(A)の少なくとも一方、特に被包装物と直接接触しない外層に使用する前記エチレン系樹脂(A)にブロッキング防止剤を含有させてもよい。ブロッキング防止剤としては、通常用いられるブロッキング防止剤を使用することができ、特に制限されない。具体的には、平均粒子径10μ以下、特に5μ以下の天然シリカ、合成シリカ等のシリカ、合成シリコーン、平均粒子径20μ以下、特に5μ以下の天然ゼオライト、合成ゼオライト等のゼオライトやタルクの他、珪藻土類、カオリナ、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の無機物粉末、高級脂肪酸ポリビニルエステル、n-オクタデシルウレア、ジカルボン酸エステルアミド、N, N'-ジオレイルオキサミド、金属石鹼の他、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等の有機重合体等の有機粉末などが挙げられる。これらの中でもシリカ、合成シリコーン、ゼオライトおよびタルクが好ましく、合成シリカ、合成シリコーンおよび合成ゼオライトが特に好ましい。

【0068】前記ブロッキング防止剤の配合量は、前記直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を主体とするベース樹脂(A1)100重量部に対して0.01~0.5重量部であればよい。配合量が0.01重量部未満では、フィルムの滑り性改善効果が十分に発揮されないことがある。また、0.5重量部より多いと、得られるフィルムが光沢、透明性などの光学的特性に劣るようになることがある。前記ブロッキング防止剤を前記範囲内で添加することによって、表面層(外層)に使用する前記エチレン系樹脂(A)の静摩擦係数が0.40以下となり、本発明の包装用多層フィルムの滑り性が改善される。

【0069】さらに、本発明の両表面層を構成するエチレン系樹脂(A)、中間層を構成するポリプロピレン系樹脂(B)および/または接着層を構成するエチレン系樹脂(C)には、通常使用する程度の耐熱安定剤、滑剤(高級脂肪酸アミド系、高級脂肪酸エステル系、ワックス系等)、帶電防止剤(多価アルコールの脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪族アミン塩、第4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、イミダゾリン型、ベタイン型等の両性界面活性剤等)、核剤(芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、無水珪酸、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム等)、充填剤(アルミナ、クレー、マイカ、酸化チタン等)、カップリング剤(シラン

系、チタネート系、クロム系、アルミニウム系等)、粘着性付与剤(ヒマシ油誘導体、ポリブテンの低分子粘稠物質、ソルビタン高級脂肪酸エステル等)、分散剤(ビスアミド系分散剤、ワックス系分散剤、有機金属塩系分散剤等)、離型剤、無滴剤、汚染防止材、抗菌剤、着色剤(顔料、染料等)などの公知の添加物を含有させてもよい。さらにまた、ポリエチレンワックスや、石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジン系樹脂およびこれらの水素添加誘導体などの他の樹脂、あるいはステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体やこの水添物のステレン・エチレン・ブチレン・ステレンブロック共重合体、ステレン・イソブレン・ステレンブロック共重合体やこの水添物のステレン・エチレン・プロピレン・ステレンブロック共重合体、エチレンプロピレンゴム、アイオノマーなどの熱可塑性エラストマーなどを含有させてもよい。これら添加剤の添加量は、得られるフィルムが有する特性を損なわない範囲であり、通常0.0005~5重量%程度である。

【0070】本発明において、前記エチレン系樹脂

(A)、ポリプロピレン系樹脂(B)およびエチレン系樹脂(C)は、これら組成物を構成する前記の各成分(例えば前記エチレン系樹脂(A)であれば、前記直鎖状低密度ポリエチレン(a1)、低結晶性エチレン- α -オレフィン共重合体(a2)、低密度ポリエチレン(a3)、防曇剤(d)および酸化防止剤(e)の他、必要に応じて直鎖状低密度ポリエチレン(a4))を前述した配合割合で機械的に混合することによって製造することができる。機械的に混合する方法として、例えば、一般に使用されているタンブラー・ヘンシェルミキサーのような混合機を使用してドライブレンドする方法、あるいはバンパリーミキサー、ニーダー、ロールミルおよびスクリュー式押出機(一軸押出機、二軸押出機等)のような溶融混練機を用いて溶融混練する方法などが挙げられるが、混合に際して各成分が分散不良を起こさないように十分注意を払う必要がある。なお、機械的混合を行う場合の順序は特に限定されない。

【0071】また、上記機械的混合に際して、あらかじめ一部の成分をドライブレンドし、続いて、得られる混合物と残りの成分を溶融混練することによって一層均一な組成物を得ることができる。したがって、前記防曇剤(d)や酸化防止剤(e)などは、前記低結晶性エチレン- α -オレフィン共重合体(a2)、前記低密度ポリエチレン(a3)または前記直鎖状低密度ポリエチレン(a4)とあらかじめドライブレンドしてマスター・バッチを作製し、これらマスター・バッチと残りの成分とを溶融混練することが、これら前記防曇剤(d)や酸化防止剤(e)などの均一な分散混合を短時間で行う観点から好ましい。前記マスター・バッチの組成としては、防曇剤(d)の場合、該(d)成分と前記(a2)成分または前記(a3)成分との合計量中に占める(d)成分の組

成割合が0.1~2重量%、好ましくは0.5~1.5重量%の範囲が好ましい。また、酸化防止剤(e)の場合は、該酸化防止剤(e)と前記(a4)成分との合計量中に占める酸化防止剤(e)の組成割合が3~10重量%、好ましくは5~8重量%の範囲であることが好ましい。マスター・バッチ中に占める前記(d)成分および(e)成分の比率が上述の範囲を逸脱すると、これら(d)成分および(e)成分の分散不良により、防疊性向上効果、またはフィルム成形時の樹脂焼けやジェルの発生抑制効果が十分に発揮されないおそれがある。

【0072】次に、本発明の包装用多層フィルムは、上述のようにして製造されたエチレン系樹脂(A)とポリプロピレン系樹脂(B)とエチレン系樹脂(C)とを特定の共押出成形によって、少なくとも3種5層の層構成、例えばエチレン系樹脂(A)／エチレン系樹脂(C)／ポリプロピレン系樹脂(B)／エチレン系樹脂(C)／エチレン系樹脂(A)の積層体からなる原反フィルムを成形し、次いで該フィルムをその縦、横両方向に二軸延伸することにより、成形される。延伸の順序に特に制限はなく、縦と横、いずれが先でも構わないし、縦、横同時延伸でもよい。中でも縦、横同時延伸が好ましく、特にチューブラー同時二軸延伸が好ましい。

【0073】該共押出成形としては、Tダイ成形法または水冷式インフレーション成形法が適用される。すなわち、前述のエチレン系樹脂(A)、ポリプロピレン系樹脂(B)およびエチレン系樹脂(C)を数台の押出機によりそれぞれ加熱溶融し、多層環状ダイから、例えば190~210°Cの押出温度で、冷却水等の液状冷媒により急冷固化させてチューブ状原反とするなど、溶融押出された樹脂を前記成形法により急冷することにより、通常よく用いられる空冷式インフレーション成形法と比較して、より透明性と延伸性に優れたフィルムが得られる。原反成形時、急冷を行うことで結

$$\text{バブル内圧 (mmH}_2\text{O G)} = 2.9 \times \text{ゲージ荷重 (kg G)} + 2.0 \quad (I)$$

【0077】縦方向延伸倍率／横方向延伸倍率の比が0.9未満ではフィルムのカット性が悪くなるおそれがあるし、1.5を越えると、フィルム性能のバランスが悪くなるおそれがある。また、バブル内圧が1.5kgG未満であると、延伸張力が低下して延伸の効果が減少し、フィルムの強度や低温収縮性が劣るようになる傾向があり、一方バブル内圧が7kgGを越えると、延伸張力が過大となってフィルムの破断、すなわちバブルのパンクの頻度が多くなるおそれがあるし、破断に至らないまでもフィルムに延伸ムラが生じるおそれがある。

【0078】前記チューブラー同時二軸延伸処理における延伸温度としては、常温(20°C)から前記ポリプロピレン系樹脂(B)の融点(T1°C)以下の温度まで可能であるが、得られたフィルムの低温収縮性および低温ヒートシール性を良くするには、均一な延伸が行える範囲で、できるだけ高温であることが好ましい。したがつ

晶化度を低く抑えることができ、それが透明性、延伸性を向上させる。本発明においては、空冷式インフレーション成形法も使用可能であるが、冷却効果が小さいため、延伸時の破断が発生する所以あるので充分な注意が必要である。特に、横方向の延伸時に破れ易いので細心の注意が必要である。水冷式インフレーション成形法の場合は、50°C以下、好ましくは30°C以下の温度の冷却水に接触させて冷却すれば良い。

【0074】前記共押出成形により得られた未延伸多層フィルムは、次いでフィルムの縦、横両方向にそれぞれ延伸倍率2~5倍、好ましくは2.5~4.5倍に二軸延伸する。該延伸倍率が2倍未満では、フィルムの強度が不足したり、カット性が不十分となったりする傾向があり、また5倍より大きいと、延伸性が低下し、破断もしくはフィルムに延伸ムラが生じるおそれがあるので、いずれの場合も望ましくない。

【0075】本発明の好ましい態様であるチューブラー同時二軸延伸の場合は、前記未延伸多層フィルムをそのまま加熱し、例えば、延伸ロールの周速度を変化させることによりフィルムの引取方向、すなわち縦方向に延伸させ、これと同時にフィルムの内部に空気を吹き込んでチューブ状のフィルムの径を変化させることにより、横方向に延伸させる。この際、縦方向延伸倍率／横方向延伸倍率の比を0.9~1.5、好ましくは1.1~1.3の範囲とすることが好ましい。また、バブル内圧については、バブルの径に依存するので一概に言うことはできないが、ゲージ荷重で表わして好ましくは1.5~7kgG、より好ましくは2~5kgGの範囲とすることが望ましい。なお、バブル内圧(mmH2O G)と上記ゲージ荷重(kg G)との間には次式(I)の関係が存在する。

【0076】

【数1】

$$\text{バブル内圧 (mmH}_2\text{O G)} = 2.9 \times \text{ゲージ荷重 (kg G)} + 2.0 \quad (I)$$

て、前記延伸温度は、通常20°C以上、かつT1より約10°C低い温度以下、望ましくは100°C以上、かつT1より約20°C低い温度以下の温度範囲が好適であり、具体的には100~130°C、好ましくは100~120°Cであることが好ましい。なお、ここで言う延伸温度とは、延伸時、フィルムの収縮応力が最大となるときの温度である。また、フィルムの経時的な収縮を防止する効果を上げるために、延伸後に熱固定を行うのが好ましい。熱固定温度は特別な制約はないがシワを生じない温度とすることが好ましく、通常40~100°C、好ましくは40~70°C、より好ましくは40~60°Cの範囲で行うのが好適である。

【0079】本発明の好ましい態様では、上述したように、前記チューブラー同時二軸延伸処理に際し、バブル内圧をできるだけ高めにし、かつ高めの温度で延伸することにより、優れた低温収縮性と低温ヒートシール性を

有するフィルムが得られる。したがって、前記延伸温度および熱固定温度が上述の適正温度より高い場合は、チューブの径の安定性が悪くなるばかりか、低温収縮性が低下するおそれがあるし、前記延伸温度が上述の適正温度より低い場合は、中間層に使用されるポリプロピレン系樹脂(B)の主成分である、前記結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(b1)、あるいは前記非晶性ポリオレフィン単独または非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなる樹脂組成物(b2)が予熱不十分のために延伸困難となり、フィルムの破断が起こり易くなるので、いずれの場合も望ましくない。

【0080】なお、本発明では、前記未延伸多層フィルムの延伸処理に際して、前記チューブラー方式の同時二軸延伸法の他に、テンター方式の同時二軸延伸法や逐次二軸延伸法も適用できる。この場合、延伸温度や熱固定温度は上記に準じて選定すればよい。

【0081】本発明の包装用多層フィルムの全体厚みについて、特に限定されるものではなく、被包装物の種類、形態等により適宜選択されればよいが、一般的には5~50 μm 程度、好ましくは5~30 μm 程度、さらに好ましくは8~25 μm 程度であることが好ましい。包装用多層フィルムの全体厚みが50 μm より大きいと、フィルム切断時の引裂強度が大きくなりすぎ包装用フィルムの用途には不適となるおそれがある。また全体厚みが5 μm より小さいと、フィルムの腰の強さがなくなりシワになり易く包装用フィルムに適さないようになるおそれがある。

【0082】また、両表面層、接着層および中間層の厚み割合についても特に限定されるものではなく、本発明の包装用多層フィルムの特性を損なわない範囲で適宜決定されればよい。すなわち、両表面層の厚みは0.1~10 μm 程度が好ましく、接着層の厚みは0.5~1.5 μm 程度が好ましい。また、良好なフィルム成形安定性を得る目的から、ポリプロピレン系樹脂(B)からなる中間層の厚みは1~20 μm 程度が好ましい。例えば、5層フィルムの場合、各層の厚み割合が外層/接着層/中間層/接着層/内層=(1/1.5/0.7/1.5/1)~(1/2/3/2/1)となるように、前記の厚み範囲内で決定すればよい。

【0083】以上のようにして得られる本発明の包装用多層フィルムは、(1)両表面層のエチレン系樹脂(A)の主成分として、シングルサイト触媒を用いて製造された前記直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を使用し、中間層の主成分として、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(b1)単独、あるいは、非晶性ポリオレフィン単独もしくは非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなる前記樹脂組成物(b2)を使用することにより、フィルム全体の結晶化度を下げて、フィルムの積層界面の剥離強度を強め、低温高

シール強度を付与していること、(2)接着層のエチレン系樹脂(C)の主成分である前記直鎖状低密度ポリエチレン(c1)の密度(0.910~0.945 g/cm³)を両表面層のエチレン系樹脂(A)の主成分である前記直鎖状低密度ポリエチレン(a1)の密度(0.880~0.910 g/cm³)より僅かに高くして、耐電子レンジ特性、すなわち、耐熱性を付与していること、および(3)フィルム成形時の二軸延伸操作、特にチューブラー同時二軸延伸操作において、バブル内圧をできるだけ高めにし(1.5~7 kg G)、かつ延伸温度を高めにする(100~130°C)ことによって、低温収縮性と低温ヒートシール性を付与していることなどの特性を有するものである。

【0084】したがって、本発明の包装用多層フィルムは、以下に述べるような物性を有するものである。すなわち、ヘイズ値が1.5%以下、好ましくは1%以下であり、グロス値が130%以上、好ましくは140%以上であるのが好ましい。フィルムのヘイズ値が1.5%を越えると、透明性が低下し被包装物のディスプレイ効果が少ない。また、フィルムのグロス値が130%未満である場合、光沢性が失われてフィルム表面が白っぽくなり、被包装物の高級感がなくなる。また、温度100°Cにおける縦方向および横方向の熱収縮率が共に25%以上であり、30%以上であるのが好ましい。25%未満の場合は、シュリンク包装時、被包装物に対して熱収縮後のフィルムの密着性が悪く、シワ発生の原因となる。また、縦方向および横方向の引裂強度が共に2 kg/cm以上であり、好ましくは3 kg/cm以上である。引裂強度が該下限界を下回ると、包装機での包装作業に際して、フィルムの装着時フィルムが引裂かれ易く好ましくない。

【0085】さらにまた、表面層同士をシール圧力1 kg/cm² G、シール温度90°Cおよびシール時間1秒でヒートシールして得られる幅15 mmのフィルムを引張速度100 mm/分で180度の方向に剥離したとき、剥離抵抗力が100 g/15 mm以上、好ましくは120 g/15 mm以上であるのが好ましい。該剥離抵抗力が100 g/15 mmより小さい場合、トレー・パック包装品の底面シールが悪くなり、高速充填包装適性に劣り、包装品の生産速度が上がらなくなったりする。また、ヒートシール時に収縮(カーリング)やシワ発生が生じたりする。

【0086】本発明の包装用多層フィルムは、生肉類、加工肉類、魚類、弁当類、惣菜類、冷蔵・冷凍食品類等の食品トレー・パック包装、その他種々の包装用途に用いられるものであり、特に折り込み型ピロー包装に好適に使用される。

【0087】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様について実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、その要旨を越

えない限りこれら実施例によって何ら限定を受けるものではない。なお、以下の実施例において、得られたフィルムの物性値の測定は下記の方法で行った。

【0088】(1) 透明性(ヘイズ)

ASTM D1003に準じた方法で測定した。

【0089】(2) 光沢性(グロス)

ASTM D523に準じた方法で内層表面および外層表面のそれぞれについて測定した。

【0090】(3) 熱収縮率

JIS Z1703に従って、温度100°Cにおける熱収縮率をフィルムの縦方向および横方向についてそれぞれ測定した。

【0091】(4) 引裂強度

JIS K6772に準じた方法で、フィルムの縦方向および横方向についてそれぞれ測定した。

【0092】(5) 引張強度、伸びおよび弾性率

(株)島津製作所製の万能試験機A B S 100 Bを用い、JIS 1号試験片を使用してフィルムの縦方向および横方向についてそれぞれ測定した。引張強度および伸びについては引張速度100mm/分で、また弾性率については引張速度5mm/分で行った。

【0093】(6) 低温ヒートシール性

幅15mmの短冊形試験片を切り取り、その表面層同士を、ヒートシーラーを用いてシール圧力1kg/cm² G、シール温度90°Cおよびシール時間1秒の条件でヒートシールした後、該試験片を引張速度100mm/分で180度の方向に剥離したときの剥離抵抗力(g/15mm)を測定した。

【0094】(7) 滑り性

ASTM D1894に準じて、フィルムを40°Cエアーオーブン中で24時間エージングした後、フィルム表面層(外層)の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。

【0095】実施例1

【中間層に使用する樹脂組成物(b₂)の調製】表2に示す原料樹脂としての、中間層に使用する樹脂組成物(b₂)として、非晶性ポリオレフィン(宇部興産

(株)製 プロピレン・ブテン-1共重合体、商品名:ウベタック UT2780、プロピレン含有率:65重量%、ブテン-1含有率:35重量%、密度:0.86g/cm³、沸騰n-ヘプタン不溶分:5重量%、結晶化度:6%)と、結晶性ポリプロピレン((株)グランドポリマー製、商品名:F226D、密度:0.91g/cm³)とを30/70の重量比で混合し、この混合物100重量部に対し、オレイン酸アミド0.05重量部を添加して温度200°Cで30分間溶融混練した後、ペレット化して調製した樹脂組成物を用いた。

【0096】【チューブ状積層未延伸フィルムの製造】

次に、4台の50mmφ押出機を用いてそれぞれ表1および表2に示す原料樹脂を溶融混練して得たエチレン系樹脂(A)、ポリプロピレン系樹脂(B)およびエチレン系樹脂(C)をこれらの押出機に連結された直径141mmφの5層共押出し用環状ダイより下向きに押出温度200°Cで溶融押出した。続いて、押出された溶融チューブ状フィルムを環状ダイ直下に取り付けられた、内部に20°Cの冷却水を循環している円筒状マンドレルの外表面を摺動させながら、外側は水槽を通すことにより水冷して室温に冷却後引き取り、外層【エチレン系樹脂(A)】/接着層【エチレン系樹脂(C)】/中間層【ポリプロピレン系樹脂(B)】/接着層【エチレン系樹脂(C)】/内層【エチレン系樹脂(A)】の5層からなるチューブ状積層未延伸フィルムを得た。このチューブ状積層未延伸フィルムの全体厚みは約210μmであり、各層の厚み比は、一方の表面層から約1:1.75:2.5:1.75:1であった。なお、用いた各原料の組成を表1および表2に示す。また、外層、内層、中間層および接着層の原料樹脂として使用したマスター・バッチ(MB1)は、あらかじめヘンシェルミキサーを用い、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤と、直鎖状低密度ポリエチレン(a4)とを表1および表2に示す組成割合でドライブレンドすることによって作製したものを用いた。

【0097】

【表1】

押出機	層	原 料 樹 脂
第一押出機 (50mm φ)	外 層	エチレン系樹脂 (A) 直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 100重量部 低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a ₂) 40重量部 低密度ポリエチレン (a ₃) 10重量部 防曇剤 (d) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 0.7重量部 グリセリンモノ脂肪酸エステル 0.2重量部 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部 マスター パッチ (MB ₁) 4重量部 [直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]
第二押出機 (50mm φ)	接着層 (第2、第4層)	エチレン系樹脂 (C) 直鎖状低密度ポリエチレン (c ₁) 100重量部 低密度ポリエチレン (a ₃) 10重量部 防曇剤 (d) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 0.7重量部 グリセリンモノ脂肪酸エステル 0.2重量部 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部 マスター パッチ (MB ₁) 3重量部 [直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]

【0098】

【表2】

押出機	層	原 料 樹 脂
第三押出機 (50mm φ)	中間層	ポリプロピレン系樹脂 (B) 樹脂組成物 (b ₂) 100重量部 低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a ₂) 25重量部 防曇剤 (d) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 0.7重量部 グリセリンモノ脂肪酸エステル 0.2重量部 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部 マスター パッチ (MB ₁) 4重量部 [直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]
第四押出機 (50mm φ)	内 層	エチレン系樹脂 (A) 直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 100重量部 低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a ₂) 40重量部 低密度ポリエチレン (a ₃) 10重量部 防曇剤 (d) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 0.7重量部 グリセリンモノ脂肪酸エステル 0.2重量部 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部 マスター パッチ (MB ₁) 4重量部 [直鎖状低密度ポリエチレン (a ₁) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]

【0099】前記表1および表2に示す原料としては、下記のものを使用した。

- (1) 直鎖状低密度ポリエチレン (a1) : 宇部興産(株)製 線状低密度ポリエチレン、UBEポリエチSPE0540F (商品名)、MI 2.16; 4.0 g/10分、密度: 0.903 g/cm³
- (2) 低結晶性エチレン- α -オレフィン共重合体 (a2) : 三井化学(株)製プロピレン-ブテン-1共重合体、タフマーA4085 (商品名)、MI 2.16; 4.0 g/10分、密度: 0.890 g/cm³、ビカット軟化点: 55°C
- (3) 低密度ポリエチレン (a3) : 宇部興産(株)製 高圧法低密度ポリエチレン、UBEポリエチF2222N (商品名)、MI 2.16; 2.0 g/10分、密度: 0.922 g/cm³
- (4) 直鎖状低密度ポリエチレン (a4) : 宇部興産(株)製 線状低密度ポリエチレン、UBEポリエチSPE1540F (商品名)、MI 2.16; 4.0 g/10分、密度: 0.915 g/cm³
- (5) 直鎖状低密度ポリエチレン (c1) : 三井化学(株)製 線状低密度ポリエチレン、ウルトゼックス2023L (商品名)、MI 2.16; 2.3 g/10分、密度: 0.920 g/cm³
- (6) グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル: ジグリセリンラウレート (丸菱油化工業(株)製)
- (7) グリセリンモノ脂肪酸エステル: グリセリンモノオレエート (丸菱油化工業(株)製)
- (8) ポリオキシエチレンアルキルエーテル: ポリオキシエチレンラウリルエーテル (丸菱油化工業(株)製)
- (9) フェノール系酸化防止剤: イルガノックス1076 (商品名) (チバガイギー社製)
- (10) リン系酸化防止剤: PEPQ (商品名) (クラリアントジャパン社製)

【0100】続いて、前記未延伸フィルムをチューブラ-ニ軸延伸装置に導き、該装置の入口近辺に設けられた環状赤外線ヒーターで外側から加熱して延伸温度を107°Cとする一方、チューブ状フィルム内部に加圧空気を送り込んでバブル内圧(ゲージ荷重)を4.3 kg Gに調整するとともに、低高速ニップロールの周速比の調整によって縦方向に4.7倍、横方向に3.8倍の延伸倍率で膨張延伸を行なった。したがって、縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比は1.24であった。このようにして得られたチューブ状延伸フィルムを折り畳んで前記延伸装置から引き出し、さらに熱固定装置に導き、50°Cの熱風を噴射して15秒間熱固定を行なった。このフィルムの厚みは13.0 μmであった。さらに、このフィルムの透明性(ヘイズ)、光沢性(グロス)、熱収縮率、引裂強度、引張強度、伸び、弾性率、低温ヒートシール性および滑り性を前述の方法で評価した。結果は、表3および表4に示す通りであった。

【0101】実施例2

中間層を構成するポリプロピレン系樹脂(B)の一成分として使用する樹脂組成物(b2)100重量部に代えて、下記(1)に示す結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(b1)100重量部を用いたこと、接着層(第2層および第4層)を構成するエチレン系樹脂(C)の一成分として使用する直鎖状低密度ポリエチレン(c1)100重量部に代えて、下記(2)に示す直鎖状低密度ポリエチレン(c2)100重量部を用いたこと、チューブ状積層未延伸フィルムにおける各層の厚み比を、一方の表面層から、約1:1.75:2.5:1.75:1に変えて約1:1.75:0.75:1.75:1としたこと、また、延伸処理に際して、縦方向の延伸倍率を4.7倍から4.3倍に変えたこと、横方向の延伸倍率を3.8倍から4.0倍に変えたこと、したがって縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が1.24から1.08に変わったこと、延伸温度を107°Cに変えて113°Cとしたこと、およびバブル内圧(ゲージ荷重)を4.3 kg Gに変えて2.2 kg Gに調整したこと以外は、実施例1と全く同様にしてフィルムを成形した。そのフィルムの性能などの評価結果を表3および表4に示す。

(1) 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(b1) : (株)グランドポリマー製 プロピレン-エチレンランダム共重合体、PP-F232DC (商品名)、密度: 0.905 g/cm³、メルトフローレート(230°C、2.16 kg 荷重): 2.7 g/10分、エチレン含有量: 4.0 重量%、ビカット軟化点: 123°C、冷キシレン可溶部量(20°C): 9.4 重量%

(2) 直鎖状低密度ポリエチレン(c2) : ダウケミカル(株)製 線状低密度ポリエチレン、ダウレックス2047AC (商品名)、MI 2.16; 2.3 g/10分、密度: 0.917 g/cm³

【0102】比較例1

接着層(第2層および第4層)を構成する樹脂組成物をエチレン系樹脂(C)に代えてエチレン系樹脂(A)としたこと、また、延伸処理に際して、延伸温度を107°Cに変えて96°Cとしたこと、およびバブル内圧(ゲージ荷重)を4.3 kg Gに変えて2.5 kg Gに調整したこと以外は、実施例1と全く同様にしてフィルムを成形した。そのフィルムの性能などの評価結果を表3および表4に示す。

【0103】表4から明らかなように、表面層同士をシール圧力1 kg/cm² G、シール温度90°Cおよびシール時間1秒でヒートシールして得られる幅15 mmのフィルムを引張速度100 mm/分で180度の方向に剥離したときの剥離抵抗力は0 g/15 mmであり、得られたフィルムは全く低温ヒートシール性のないフィルムであることが分かった。これは、表面層(内、外層)

および接着層（第2、第4層）に、低結晶性エチレン- α -オレフィン共重合体を多量に含むエチレン系樹脂

（A）を用いたため、フィルム全体の結晶化度が下がり過ぎ、フィルムが柔らかくなり過ぎた結果として、延伸

温度を100~130°Cの適正範囲に保持できなかったことによるものと考えられる。

【0104】

【表3】

実施例番号	測定項目											
	フィルム厚み (μm)	延伸倍率 (縦×横)	ヘイズ (%)	グロス (%)		熱収縮率(100°C) (%)		引張強度 (kg/cm)		引張強度 (kg/cm ²)		
				内層	外層	縦	横	縦	横	縦	横	
実施例1	13	4.7×3.8	0.7	147	148	33	34	4.0	4.1	990	800	
実施例2	13	4.3×4.0	0.8	140	147	30	38	4.3	3.1	830	820	
比較例1	13	4.7×3.8	0.4	146	152	56	52	3.1	3.5	950	1100	

【0105】

【表4】

実施例番号	測定項目							
	伸び (%)		引張弾性率 (kg/cm ²)		低温ヒートシール性	滑り性		
	縦	横	縦	横		静摩擦係数	動摩擦係数	
実施例1	110	170	2240	1750	181	0.37	0.39	
実施例2	120	160	1990	1950	211	0.38	0.39	
比較例1	130	190	1030	890	0	0.42	0.40	

【0106】

【発明の効果】本発明の包装用多層フィルムは、シングルサイト触媒を用いて製造された直鎖状低密度ポリエチレンを主成分とするエチレン系樹脂からなる両表面層と、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体単独、あるいは非晶性ポリオレフィン単独もしくは非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなる樹脂組成物、および低結晶性エチレン- α -オレフィン共重合体を含有するポリプロピレン系樹脂からなる中間層の間に、前記両表面層を構成するエチレン系樹脂の主成分である直鎖状低密度ポリエチレンより高密度の直鎖状低密度ポリエチレンを主体とした別のエチレン系樹脂からなる接着層を少なくとも1層存在させた層構成とし、望ましくは延伸処理に際して、100~130°Cの

温度で延伸することにより、低温収縮性に優れ、高透明、高光沢であり、かつ引張強度が良好で低温高シール強度であり、さらに耐熱性にも優れ、ヒートシール時や電子レンジ等による加熱時にフィルムの溶け落ちが発生するようなこともない優れたフィルムである。したがって、生肉類、加工肉類、魚類、弁当類、惣菜類、冷蔵・冷凍食品類等の食品のトレー・パック包装用としての折り込み型ピロー包装の用途に好適に使用され得る。さらにまた、本発明の食品包装用多層フィルムは、フィルムの全体がポリオレフィン系樹脂で構成されているため、焼却時における有毒ガスの発生もなく、毒性の高い燃焼残渣を生成することもなく環境問題等からも安全性に優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C O 8 L 23/12

23/14

F I

テマコード (参考)

C O 8 L 23/12

23/14

F ターム(参考) 3E086 AD01 AD08 BA15 BB22 BB31
BB41 BB51 BB67 BB85 CA01
4F100 AK06 AK07C AK62A AK62B
AK63A AK63B AK63G AK66C
AK67C AL03C AL05A AL05B
AL05C BA03 BA06 BA10A
BA10B CA06A CA06B CA06G
CA06H CA10A CA10B CA10C
CA10G CA10H CA19 EH20
EJ38 EJ50 GB15 JA03 JA11C
JA12C JK06 JN01 JN21
YY00A YY00B
4J002 BB031 BB033 BB052 BB121
BB141 BB152 CH024 EH046
EH056 EJ027 EJ037 EJ047
EW068 FD077 FD078 FD204
FD206 GF00 GG02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.